THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges BRET

1re THÈSE. — Contribution a l'étude de l'effet Raman stimulé.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 18 février 1967 devant la Commission d'examen.

MM. KASTLER *Président.*
DELCROIX, AMAT, DUCUING *Examinateurs.*
MAYER *Membre invité.*

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1967

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges BRET

1re THÈSE. — Contribution a étude de l'effet Raman stimulé.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 18 février 1967 devant la Commission d'examen.

MM. KASTLER *Président.*

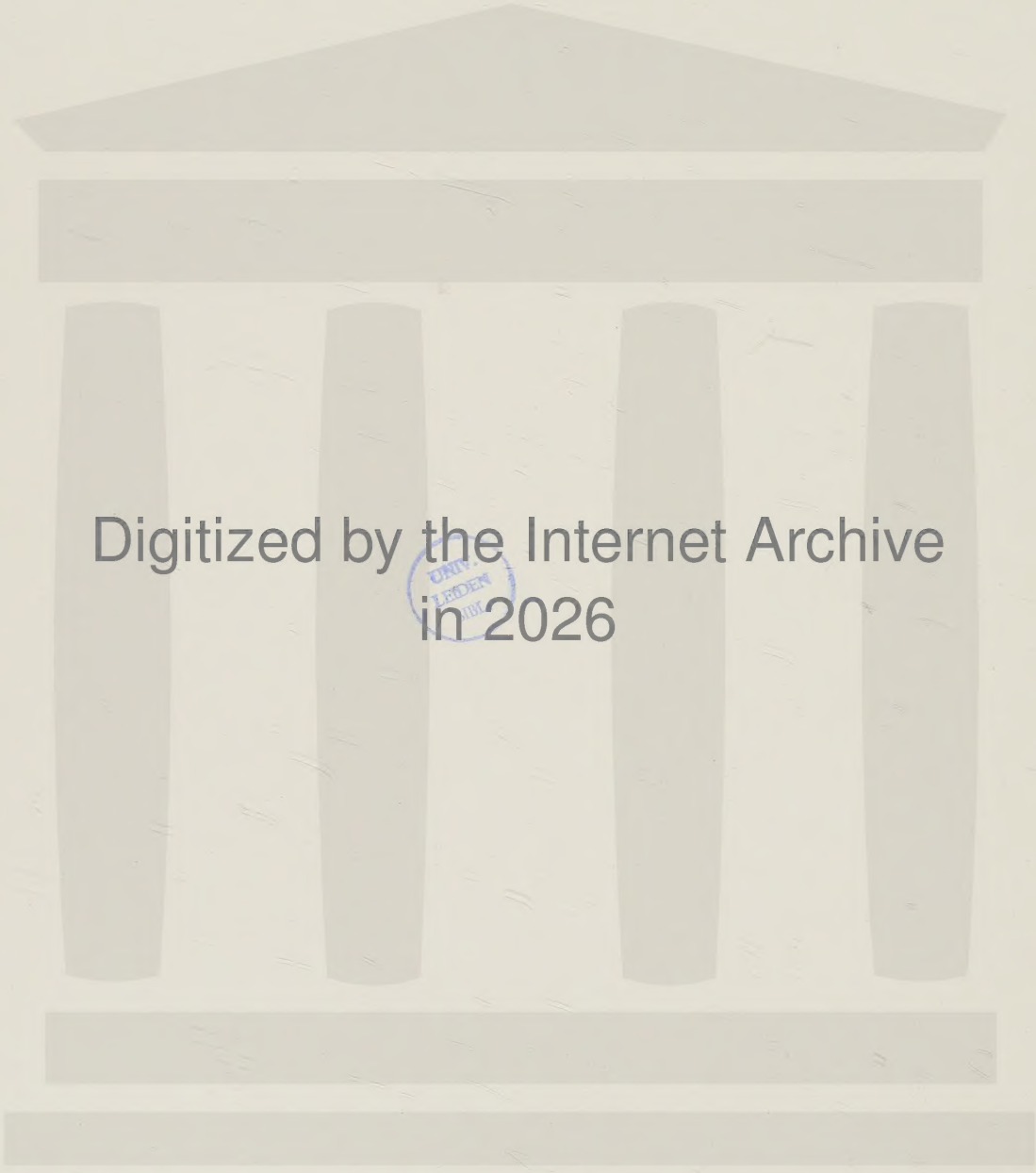
DELCROIX, AMAT, DUCUING *Examinateurs.*

MAYER *Membre invité.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1967


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545816_0045

Je remercie M. Maurice Ponte, Membre de l'Institut, Président Directeur Général de la Compagnie Générale de Télégraphie sans fil, M. Jean-Claude Simon et M. Georges Broussaud, successivement Directeurs du Département de Physique appliquée de cette Compagnie, de m'avoir donné toutes facilités pour accomplir ce travail.

Une partie des travaux expérimentaux a été financée par un contrat de la Direction Générale à la Recherche Scientifique et Technique.

Je remercie M. Guy Mayer, Directeur du Service d'Opto-électronique de la C.S.F., dont les idées sont à l'origine de cette thèse et qui, par ses vues originales et sa profonde connaissance de la physique, a toujours maintenu autour de lui un constant esprit de recherche.

Je remercie le Professeur Gilbert Amat qui a bien voulu diriger cette thèse.

Je tiens enfin à remercier tout particulièrement le Professeur Nicolaas Bloembergen qui m'a reçu dans son laboratoire à l'Université de Harvard et auprès de qui j'ai beaucoup appris.

Par des discussions, des échanges de vue et une aide précieuse au cours des expériences, de nombreux collègues, tant à Harvard qu'à la C.S.F., ont participé à ce travail et l'ont rendu possible. Je remercie en particulier François Gires, Marguerite-Marie Denariez, Alan Pine et Pierre Lallemand.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'EFFET RAMAN STIMULÉ (1)

PAR G. BRET,

Centre d'Études de Physique avancée,
des Composants et de leurs Applications
de la CSF-Compagnie générale de télégraphie Sans Fil.

SOMMAIRE. — *Un rappel théorique fixe les ordres de grandeur de l'effet Raman stimulé. On montre qu'il est nécessaire d'avoir une lumière excitatrice très intense et très monochromatique pour faire des vérifications expérimentales correctes. On décrit alors le laser déclenché à rubis de faible largeur spectrale qui a permis de poursuivre les expériences dont la description et les résultats sont ensuite discutés.*

Dans les liquides, comme dans les gaz, on a mesuré certains paramètres de l'émission Raman spontanée qui permettent de calculer un gain en effet Raman stimulé. Les gains mesurés sont en bon accord avec les gains calculés. Dans les liquides à forte anisotropie moléculaire, l'autofocalisation des faisceaux laser rend ces études difficiles. Ce sont les anomalies de l'émission Raman stimulée de ces liquides qui nous ont conduit à une description de cette émission impliquant une autofocalisation. Dans les gaz à basse pression on observe, à tous points de vue, un bon accord entre théorie et expérience. Dans les gaz à haute pression, certains phénomènes restent encore à expliquer.

SUMMARY. — *The author first recalls the orders of magnitude of the stimulated Raman effect. It is shown that it is necessary to use a high intensity and very monochromatic light for correct experimental verifications. A description is then given of a Q switched ruby laser of small spectral width which was used for the experiments, the description and results of which are then discussed.*

In liquid, as well as in gases, measurements were made on certain parameters of the spontaneous Raman emission which allow the gain in stimulated Raman effect to be calculated. The gains measured are in good agreement with the calculated values. In liquids with marked molecular anisotropy the self-focusing of laser beams makes these studies difficult. It is the anomalies of the stimulated Raman emission of these liquids which led the author to giving a description of this emission implying self-focusing. In low-pressure gases good agreement is observed, from all aspects, between theory and experiment. In the case of high-pressure gases certain phenomena remain to be explained.

INHALTSANGABE. — *Ein kurzer Ueberblick über die Theorie dient zunächst zur Bestimmung der Grössenordnung des stimulierten Raman-Effektes. Es wird gezeigt, dass eine einwandfreie experimentelle Nachprüfung des Effektes einen streng monochromatischen Erregerlichtstrahl grosser Lichtstärke erfordert. Es wird dann ein getriggerter Rubinlaser mit scharf begrenzter Spektrallinie beschrieben, mit welchem es möglich war die Versuche erfolgreich weiterzuführen. Diese Versuche werden dann beschrieben und die Resultate ausgewertet.*

In den Flüssigkeiten, wie in den Gasen hat man gewisse Faktoren der natürlichen Raman-Strahlung gemessen, mit welchen es möglich ist den Gewinn des fremderregten Raman-effektes zu berechnen.

Die gemessenen Gewinne sind in guter Uebereinstimmung mit den berechneten Werten. In den Flüssigkeiten mit starker molekularer Anisotropie werden diese Untersuchungen durch die Selbstfokusierungsvorgänge des Laserstrahles stark erschwert.

Dieses abnormale Verhalten der fremderregten Raman-Strahlung dieser Flüssigkeiten hat uns gerade zu der Beschreibung dieses Vorganges geführt, welcher eine Selbstfokusierung voraussetzt. In den Gasen unter niedrigen Drücken kann man eine gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Messungen beobachten. In den Gasen unter höheren Drücken bleiben gewisse Vorgänge noch nicht restlos geklärt.

(1) Manuscrit reçu le 20 février 1967.

Ce manuscrit fait l'objet d'une thèse de Doctorat ès Sciences Physiques soutenue le 18 février 1967 devant la Faculté des Sciences de Paris.

INTRODUCTION.

Au cours d'une série de mesures dont la figure 1 donne l'organisation, sur un laser à rubis déclenché par une cellule de Kerr, Woodbury et Ng [1] constatent, en 1962, la présence dans le faisceau laser de composantes infrarouges de faible largeur spectrale, très intenses et bien collimatées. Les fréquences de ces composantes les font associer à une transition Raman connue des molécules de nitrobenzène contenues dans la cellule de Kerr. Ils constatent également que ce phénomène ne se produit qu'au-dessus d'un certain seuil d'intensité laser. Très vite on observe le même phénomène ([2], [3]) à d'autres fréquences lorsque d'autres liquides sont

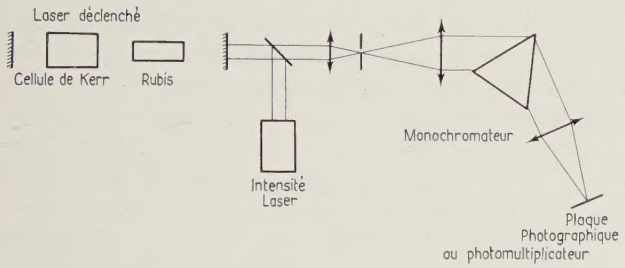


Fig. 1. — Organisation de l'expérience de Woodbury sur l'effet Raman stimulé.

que les miroirs de la cavité jouaient un rôle important dans la création de lumière Stokes, à cause des faibles gains espérés aux fréquences Raman. Nos expériences en faisceau parallèle [15] ont prouvé au contraire, que la lumière Raman est produite en un seul passage sans « feed-back » apparent. Les gains observés sont alors dans la plupart des cas en désaccord flagrant avec les gains calculés ([15], [16]).

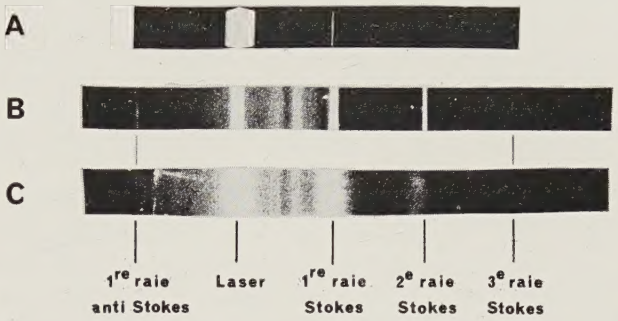


Fig. 2. — Spectres Raman du sulfure de carbone.

A. Spectre spontané obtenu au moyen d'un laser à gaz. La lumière laser est très intense comparée à la lumière Raman sur la première raie Stokes qui est seule visible.

B et C. Spectres Raman stimulés obtenus au moyen d'un laser déclenché à rubis. On observe plusieurs raies Stokes d'intensités comparables à celle du laser et une raie anti-Stokes.

placés dans la cavité laser et Hellwarth [4] interprète ces expériences en terme d'émission stimulée de lumière Raman. Javan [5] avait déjà montré en 1958 que dans certaines conditions, on pouvait obtenir un gain sans inversion de population dans un système à deux niveaux. La figure 2 montre à titre d'exemple les spectres de la lumière émise par du sulfure de carbone en émission Raman spontanée (A) et dans ce type d'expérience (B, C). Après ces premières observations, d'autres expérimentateurs ([6], [7], [8]) focalisent la lumière laser dans le milieu à étudier, ou la font passer directement [9] dans le milieu placé à l'extérieur de la cavité. Dans toutes ces géométries, la théorie simple prévoit certains effets; souvent on en observe d'autres ([6], [9], [11]). Mayer, en particulier, avait constaté très tôt que les valeurs du gain attendu à la fréquence Stokes était trop faibles pour expliquer les fortes intensités de lumière Raman stimulée observée même en présence d'une cavité résonnante. Quelques résultats expérimentaux obtenus sur le nitrobenzène [12] nous avaient, d'autre part, montré qu'une étude plus approfondie du phénomène semblait nécessaire. On pensait par exemple ([13],[14]) Dans ces conditions, toute explication demandait d'abord une description aussi exacte que possible du phénomène. L'objet de cette thèse est donc une étude expérimentale de l'effet Raman stimulé.

Le chapitre 1 établit rapidement l'origine du terme de gain à la fréquence Stokes. Lorsque ce gain reste faible, les autres fréquences Stokes et anti-Stokes, ne viennent pas troubler l'évolution de l'intensité sur la première raie Stokes.

La présence de ces ondes oblige cependant, dans une théorie complète, à faire intervenir leurs phases relatives. On passe alors d'une théorie quantique à une théorie classique, valable puisque les fortes intensités de ces différentes composantes permettent de définir une phase pour chacune d'elles. Ce passage peut se faire à partir de la théorie de Placzek en donnant des molécules un modèle classique sous forme d'un oscillateur amorti, dont la polarisabilité dépend de l'élongation. Ce modèle permet de rendre compte de l'interaction des différentes ondes Raman. On ne développe pas complètement ce formalisme, le présent travail voulant se limiter à l'étude de l'émission Raman sur la première raie Stokes; on montre simplement que lorsqu'on est loin de la

saturation, la théorie la plus simple doit rendre compte correctement de l'émission stimulée de lumière Raman Stokes.

On décrit alors quelques expériences qui doivent permettre de vérifier cette théorie.

Le chapitre 2 est consacré à la discussion des conditions expérimentales. On verra que pour certaines expériences dans les gaz, il est nécessaire d'avoir une raie laser très fine. Il est aussi nécessaire, dans une expérience d'optique non linéaire, de pouvoir connaître, au moins une fois, l'importance sur les résultats des fluctuations de la source laser. Ces deux raisons nous ont amené à construire un laser déclenché monomode, dont on analyse le fonctionnement et la réalisation.

Le chapitre 3 a pour objet l'étude expérimentale de l'effet Raman stimulé dans certains liquides. On y décrit une série d'expériences qui, à partir des résultats initiaux, nous a conduit à une nouvelle description de l'émission Raman dans les liquides [15].

On montre alors, et c'est l'objet du chapitre 4, que ces résultats s'interprètent en partie, par le phénomène d'autofocalisation de la lumière incidente.

L'apparition des zones d'autofocalisation permet d'expliquer certaines caractéristiques de la lumière émise, mais rend impossible de nombreuses observations expérimentales. Les intensités locales deviennent, en effet, très grandes dans les « filaments » ainsi créés et de nouveaux phénomènes peuvent y prendre naissance.

C'est dans l'hydrogène que les investigations ont été poursuivies, d'une part, parce que le phénomène d'autofocalisation du type décrit précédemment ne s'y produit pas, d'autre part, parce que des paramètres importants, tels que la largeur de raie et le nombre de molécules actives sont bien connus et peuvent être changés à volonté en faisant varier la température ou la pression.

Le chapitre 5 présente une étude de l'effet Raman stimulé dans ce gaz. On y montre qu'à basse pression, les faits observés s'interprètent assez bien dans le cadre de la théorie existante, alors qu'à haute pression, on retrouve certaines caractéristiques de l'émission Raman stimulée de la majorité des liquides.

L'ensemble de ces résultats est discuté dans le chapitre 6. Plusieurs points sont à retenir en conclusion de cette étude :

1° L'autofocalisation permet d'atteindre plus facilement dans les liquides à forte constante de Kerr optique le seuil d'un phénomène plus complexe dont le mécanisme exact reste à trouver mais n'explique pas tous les résultats expérimentaux. Les travaux poursuivis depuis avec M. M. Denariez ont en particulier montré l'importance de la compétition entre l'effet Raman stimulé et les autres phénomènes non linéaires tels que l'autofocalisation et les effets Rayleigh et Brillouin stimulés.

2° La structure multimode du faisceau laser complique les observations et nos expériences avec un laser monomode pourraient être étendues à l'étude de l'hydrogène.

3° Si l'on ne veut remettre en cause ni les paramètres de l'émission spontanée ni la correspondance entre émission spontanée et émission stimulée, peu d'explications restent possibles :

a. L'autofocalisation est peu probable dans l'hydrogène;

b. On peut imaginer des mécanismes qui permettent un stockage de la lumière Raman accroissant le terme stimulé. Leur présence reste à prouver expérimentalement.

I. EFFET RAMAN STIMULÉ.

Lorsque de la lumière de fréquence ν_0 traverse un milieu transparent une fraction de cette lumière est diffusée dans toutes les directions. Dans un milieu dense, cette fraction est de l'ordre de 10^{-4} par centimètre. Raman découvrit en 1928 [16] qu'une faible partie de la lumière diffusée était décalée en fréquence d'une quantité caractéristique du milieu irradié. Ces décalages compris entre quelques cm^{-1} et quelques milliers de cm^{-1} sont liés aux fréquences de vibration et de rotation des molécules.

La diffusion sans changement de fréquence s'interprète classiquement en considérant le rayonnement des dipôles induits dans les molécules du milieu par l'onde incidente. Ces dipôles rayonnent en phase dans la direction de la lumière incidente et la perturbation qu'ils introduisent dans la propagation de l'onde permet de rendre compte de l'indice de réfraction. Dans toutes les autres directions leur rayonnement s'annule en moyenne et une onde lumineuse ne pourra s'expliquer que par des fluctuations dans la répartition spatiale de ces dipôles. On peut de la même manière interpréter la diffusion Raman en tenant compte de la variation de la polarisabilité moléculaire liée à une déformation périodique de la molécule. En plus de la lumière à la fréquence ν_0, les dipôles rayonnent alors de la lumière aux fréquences $\nu_0 \pm \nu_v$, où ν_v est une fréquence de déformation moléculaire. Ce modèle simple est insuffisant pour introduire correctement

l'émission Raman stimulée, car on ne peut pas de manière purement classique, rattacher l'émission stimulée aux paramètres de l'émission spontanée. Dans ce chapitre on rappelle donc comment on obtient les probabilités de transition Raman pour une seule molécule, puis on donne quelques ordres de grandeur avant de discuter rapidement les modèles généraux développés par Bloembergen ([17], [18]) et Townes [19] qui permettent de tenir compte de toutes les composantes Raman.

1.1. Probabilité de transition Raman pour une molécule.

Dans une représentation quantique, on peut assimiler la diffusion Raman à une collision inélastique des photons incidents avec les molécules. Comme dans toute collision inélastique l'énergie interne de la molécule change au cours de l'interaction et le photon diffusé acquiert, ou perd une quantité d'énergie égale à celle qui sépare deux états stationnaires de la molécule.

On représente ce phénomène de la façon suivante (*fig.* 3) :

Une molécule possède différents états électroniques. Soit i l'état fondamental et m un état excité.

Dans chacun de ces états, la molécule peut avoir différents états de vibration ou de rotation notés j, k, l.

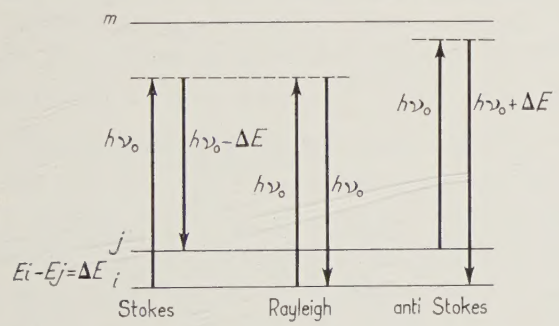


Fig. 3.

Si les transitions $i \to m$ et $m \to j$ sont permises, un photon d'énergie $h\nu_0 < (E_m - E_i)$ aura une probabilité faible, mais non nulle, d'être diffusé à une fréquence ν' en laissant la molécule :

— soit dans le même état $h\nu' = h\nu_0$ diffusion Rayleigh;

— soit dans un état de plus grande énergie $h\nu' < h\nu_0$ diffusion Stokes;

— soit dans un état de plus faible énergie $h\nu' > h\nu_0$ diffusion anti-Stokes.

Toutes choses égales par ailleurs, les intensités Stokes et anti-Stokes observées seront proportionnelles aux populations présentes dans les états i et j et leur rapport sera évidemment donné en fonction de la température par une relation de la forme

$$\frac{I_A}{I_S} = K e^{-\frac{E_j - E_i}{kT}}. \tag{1.1}$$

Dès que $E_j - E_i \gg kT$ et ce sera le cas pour toutes les transitions entre niveaux vibrationnels à la température ambiante, ce rapport sera très petit et, seule, la raie Stokes aura une intensité appréciable.

On peut interpréter la diffusion Raman en disant que l'onde électromagnétique incidente ν_0 introduit un mélange des fonctions d'onde correspondant aux états stationnaires de vibration ou de rotation de la molécule.

Il existe alors lorsqu'on applique le champ électromagnétique, une probabilité de transition entre deux états vibrationnels ou rotationnels qui peut se calculer en utilisant une méthode de perturbation au deuxième ordre conduisant à la formule de dispersion de Kramers-Heisenberg [20].

Considérons, en effet, une molécule dont l'hamiltonien, en l'absence de perturbation, est H_0 de vecteurs propres $\mathbf{u}_n$:

$$H_0 \mathbf{u}_n = E_n \mathbf{u}_n$$

et plaçons-la dans un champ électromagnétique, dont l'hamiltonien est H_{rad}. L'hamiltonien de l'ensemble comportera un terme d'interaction H',

$$H = H_0 + H_{\text{rad}} + H',$$

H_{rad} peut s'exprimer en fonction des modes propres d'une cavité de volume $V = L^3$. Soit A_s le potentiel vecteur associé à une onde stationnaire de la cavité

$$\mathbf{A}_s = \hat{e}_s q_s e^{ik.r},$$

où $\hat{e}_s$ est un vecteur unité donnant la direction de la polarisation et $k = \frac{2\pi}{L}\eta$.

Le potentiel vecteur décrivant le champ en l'absence de matière sera simplement :

$$\mathbf{A}(x, t) = \sum_s \hat{e}_s q_s(t) e^{ik.r}.$$

L'énergie totale sur un mode :

$$\varepsilon = \frac{V}{8\pi}(\bar{E}^2 + \bar{H}^2) = \frac{V}{16\pi c^2}(\dot{q}_s)^2 + \frac{V}{16\pi}\left(\frac{2\pi}{L}\eta\right)^2 q_s^2$$

peut être identifiée à celle d'un oscillateur harmonique de masse :

$$m = \frac{V}{8\pi c^2}$$

et de fréquence propre

$$\omega_s = c\,\frac{2\pi}{L}\,\eta_i$$

et les éléments de matrice de transition seront donc ceux de l'oscillateur harmonique [21] :

$$(1.2)\qquad \begin{cases} q_s(n_s \to n_s - 1) = \sqrt{\dfrac{8\pi c^2}{V}}\sqrt{\dfrac{\hbar}{2\omega}\,n_s}, \\ q_s(n_s \to n_s + 1) = \sqrt{\dfrac{8\pi c^2}{V}}\sqrt{\dfrac{\hbar}{2\omega}\,(\eta_i + 1)}. \end{cases}$$

Dans notre cas, seules les interactions dipolaires sont importantes car $\lambda \gg a$ dimension de la molécule et l'on sait que les probabilités de transitions pour les interactions d'ordre supérieur décroissent comme $\left(\frac{a}{\lambda}\right)^{2n}$.

Si M est l'opérateur associé à une transition dipolaire de la molécule, l'hamiltonien d'interaction H' s'écrit simplement :

$$H' = \frac{1}{c}\left(\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}\,\mathbf{M}\right) = \frac{\omega}{c}\,(\mathbf{A}.\mathbf{M})$$

et la fonction d'onde de la molécule qu'on suppose maintenant perturbée par le champ électromagnétique, est donnée par l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar\,\frac{\partial \psi}{\partial t} = (H_0 + H')\,\psi.$$

On sait que si H' est très petit, les solutions sont les mêmes que celles de l'équation sans perturbation H' n'introduisant au cours du temps qu'un mélange de ces solutions qui se traduit par des probabilités de transition entre niveaux de la molécule non perturbée.

On écrit donc ψ comme une somme des fonctions d'onde de la molécule non perturbée, les coefficients dépendant du temps

$$\psi = \sum_n a_n(t)\,u_n\,e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}},$$

l'équation précédente fournit alors après intégration une propriété des $a_n(t)$:

$$\dot{a}_k = (i\hbar)^{-1}\sum H_{kn}\,a_n\,e^{i\left(\frac{E_k - E_n}{\hbar}\right)t},$$

l'approximation de la méthode des perturbations consiste à écrire les a_n comme une série en λ [22],

$$a_n = a_n^{(0)} + a_n^{(1)}\lambda + \ldots$$

et, en utilisant la méthode de variation des constantes, à remplacer les a_n dans l'expression de $\dot{a}_k$, ce qui donne la relation

$$(1.3)\qquad \dot{a}_k^{(s+1)} = (i\hbar)^{-1}\sum_n H_{kn}\,a_n^{(s)}\,e^{i\left(\frac{E_k - E_n}{\hbar}\right)t}.$$

Supposons que le champ électromagnétique ne produise pas de transition au premier ordre parce qu'on est loin d'une résonance, on a au second ordre

$$(1.4)\qquad \dot{a}_k^{(2)} = \frac{i}{\hbar^2}\sum_n \frac{H_{kn}H_{nm}}{\omega_{nm}}\,e^{i\omega_{km}t}.$$

Si l'on intègre, en admettant $a_n^{(2)}(0) = 0$, et en supposant que la perturbation varie lentement avec le temps, on obtient

$$(1.5)\qquad a_k^2(t) = \frac{1}{\hbar^2}\sum_n \frac{H_{kn}H_{nm}}{\omega_{nm}\omega_{nm}}\left[\,e^{i\omega_{km}t} - 1\right].$$

On peut pousser ce calcul plus loin et faire intervenir par exemple des phénomènes à quatre photons comme l'ont suggéré Terhune [23] et Buckingham [24]. Le formalisme est le même. Cependant le coefficient du quatrième ordre est très petit par rapport à celui du deuxième ordre. L'équation (1.3) montre, en effet, qu'on passe d'un ordre au suivant, en introduisant un terme $\frac{H}{\hbar\omega}$, dont la valeur la plus grande, correspondant à une transition de force d'oscillateur unité, fait perdre un facteur $\left(\frac{E_L}{E_i}\right)^2$, où E_i le champ interne liant l'électron actif à la molécule vaut 10^8 V/cm et est beaucoup plus grand que E_L. L'observation expérimentale de ces effets demande donc des champs d'intensité extrêmement élevée qu'on ne rencontre pas en général.

Si à l'instant 0, la molécule est dans l'état i, la probabilité de la trouver dans l'état j à l'instant t est simplement

$$\frac{1}{t}\,|\,a_k^{(2)}(t)\,|^2.$$

On a alors la probabilité de transition en sommant sur tous les états

$$(1.6)\qquad \frac{dN_s}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar}\left[\sum_n \left\{\frac{H_{kn}H_{nm}}{E_n - E_m}\right\}\right]^2 \frac{2V}{\pi c^3}\,\frac{\omega_s^2}{\hbar}.$$

Cette relation aura une valeur non nulle à la résonance qui peut se produire de deux manières différentes :

1° Si

$$\hbar(\omega_L + \omega_R) = (E_j - E_i) = \hbar\omega_{ij},$$

on a dans le cas où i et j sont des états électroniques, une absorption à deux photons;

2° Si

$$\hbar(\omega_L - \omega_R) = E_j - E_i = \hbar\omega_{ij},$$

on a l'effet Raman.

On remarque ainsi que les représentations de ces deux types d'interaction sont les mêmes et qu'à un gain proportionnel à l'intensité incidente en effet Raman stimulé on peut faire correspondre une atténuation sur l'une des fréquences proportionnelle à l'intensité sur l'autre fréquence dans l'absorption à deux photons.

En utilisant (1.3), la formule (1.5) donne dans le cas de l'effet Raman :

$$\sum_n \frac{H_{kn}H_{nm}}{E_m - E_n} = \frac{\omega_L\omega_S}{c^2}\sum_n \left\{ \frac{(\mathbf{A}_L.\mathbf{M}_{nk})(\mathbf{A}_S.\mathbf{M}_{nm})}{E_{km} - \hbar\omega_S} + \frac{(\mathbf{A}_S.\mathbf{M}_{kn})(\mathbf{A}_L.\mathbf{M}_{nm})}{E_{kn} + \hbar\omega_L} \right\}.$$

Appliquons ce calcul au cas d'une molécule éclairée par un champ formé de N_L photons sur un mode de fréquence ω_L et de N_S photons à la fréquence ω_S, on obtient

$$(1.7) \qquad \frac{dN_S}{dt} = \frac{32\pi^2\omega_L\omega_S^3}{Vc^3}\sum \{ \quad + \quad \}^2 N_L(1+N_S).$$

1.2. L'effet Raman spontané.

Le premier terme de l'équation (1.7) correspond à l'émission Raman en l'absence de lumière Raman à la fréquence ν_S. On verra que ce terme est le seul qui intervienne dans une expérience sur l'effet Raman utilisant une source thermique car dans ce cas $N_L \leq 1$ entrainant $N_S \ll 1$.

La grandeur expérimentale importante est en général la section efficace de diffusion Raman qu'on définit par

$$\left(\frac{dI_R}{dx}\right)_{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) I_L N\, d\Omega,$$

où N est le nombre de molécules actives par unité de volume.

Pour des transitions vibrationnelles $h\nu_S \gg kT$ et N est le nombre de molécules par unité de volume. A très haute température, ou pour des transitions entre niveaux de rotation, N serait la population de l'état de départ de la transition considérée.

La relation précédente donne alors, en supposant la cavité de volume L^3 remplie d'un milieu d'indice n,

$$\frac{dI_S}{dx} = \frac{n}{c}\frac{dI_S}{dt}.$$

Une relation entre $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ et les probabilités de transition calculées

$$(1.8) \qquad \begin{cases} \dfrac{dI_S}{dx} = \left(\dfrac{\omega_S}{c}\right)^4 \left| \sum_n \quad \right|^2 N I_L\, d\Omega = \dfrac{d\sigma}{d\Omega} I_L N\, d\Omega, \\ \left(\dfrac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \left(\dfrac{\omega_S}{c}\right)^4 \left| \sum_n \quad \right|^2. \end{cases}$$

On peut avoir un ordre de grandeur maximal de $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ en remarquant que pour une transition dipolaire, de force d'oscillateur unité, l'élément de matrice du dipôle est simplement

$$p^2 = \frac{e^2\hbar}{2m\omega}.$$

Si l'on admet que les deux transitions à la fréquence ν_L et ν_S ont une force d'oscillateur unité, on aura le coefficient d'absorption

$$\alpha = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \frac{c^2}{\nu_L\nu_S n^2}$$

et

$$\sigma_S = \frac{4\pi}{n^3}\frac{\nu_L}{\nu_S}\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 = 10^{-25}\ \text{cm}^2.$$

Or, pour une transition dipolaire, on a

$$\sigma = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right).$$

Si bien que

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \leq 10^{-26}\ \text{cm}^2.$$

Dans un milieu où $N = 10^{22}$ mol/cm^3, l'intensité maximale diffusée dans tout l'espace ne peut dépasser 10^{-4} de la lumière incidente par centimètre traversé.

1.3. L'effet Raman stimulé.

L'apparition du laser déclenché a changé complètement la situation car dans l'équation (1.7) N_L et N_S peuvent devenir beaucoup plus grands que 1. Ce laser est en effet une source capable de fournir une puissance de l'ordre de 10 MW de lumière à la longueur d'onde 6 943 Å, sur une bande de

fréquence très étroite. Cette puissance correspond à un flux de photons

$$\frac{dN_L}{dt} = 10^7 . 3,5 . 10^{18} = 3,5 . 10^{25} h\nu_L/s.$$

Le flux Raman diffusé dans tout l'espace est alors de l'ordre de $3,5 . 10^{18} h\nu_S$/s, ce qui permet d'obtenir des valeurs de N_S non négligeables devant l'unité. Le terme stimulé de l'équation (1.7) devient important et la diffusion Raman de la substance étudiée est régie par l'ensemble de l'équation (1.7). L'étude d'un tel effet porte sur un grand nombre de molécules. La lumière Raman réémise est alors répartie sur une certaine largeur de raie $\Delta\nu_S$, donc sur un certain nombre de modes de la cavité. Cet élargissement est dû en plus de l'amortissement radiatif à des perturbations aléatoires d'origine physique : agitation thermique, vibrations des réseaux cristallins, collisions arrêtant l'émission, transitions entre sous-niveaux.

On devra donc tenir compte de cette largeur de raie. Si l'on admet que cet élargissement est homogène, tous ces modes interviendront proportionnellement au nombre de photons qu'ils contiendront dans l'équation (1.7). On peut alors écrire une équation du même type pour chaque fréquence de la raie Stokes. En particulier, si la raie a une forme représentée par une fonction normalisée $f(\nu - \nu_S)$ qui a un maximum à la fréquence ν_S,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\nu - \nu_S)\, d\nu = 1,$$

l'équation (1.7) s'écrira pour chaque intervalle de fréquence,

$$\left(\frac{dN_S}{dt}\right)_{d\nu} = \frac{\omega_L \omega_S^3}{c^3} \left| \sum_{n} \right|^2 N_L(1 + N_S)\, p,$$

où p est le nombre de modes dans $d\nu$.

En particulier, si la raie est lorentzienne avec une largeur $\Delta\nu$:

$$\pi \Delta\nu f(\nu - \nu_S) = \frac{\Delta\nu}{1 + \left(2\,\frac{\nu - \nu_S}{\Delta\nu}\right)^2},$$

au sommet de la raie, on a simplement

$$\left(\frac{dN_S}{dt}\right)_{d\nu} = \frac{2\, d\nu}{\pi \Delta\nu} \frac{\omega_L \omega_S^3}{c^3} \left| \sum_{n} \right|^2 N_L(1 + N_S)\, p.$$

Appelons N_i et N_j le nombre de molécules présentes dans l'état fondamental i et dans le premier état excité j. Le nombre de transitions correspondant effectivement à une transformation de lumière, de la fréquence laser ν_L à une fréquence Raman Stokes $\nu_S = (\nu_L - \nu_i)$, sera alors donné par la somme des probabilités de transition de deux processi inverses :

$$\frac{dN_{i \to j}}{dt} = \frac{\omega_L \omega_S^3}{c^3} \left| \sum_{n} \right|^2 g_j \left\{ N_L(1 + N_S) N_i - \frac{g_i}{g_j} N_S(1 + N_L) N_j \right\} \frac{d\Omega}{L^3}.$$

Il en sera de même à la fréquence anti-Stokes :

$$\frac{dN_{i \to j}}{dt} = \frac{\omega_L^3 \omega_A}{c^3} \left| \sum_{n} \right|^2 g_j \left\{ N_L(1 + N_A) N_i - \frac{g_i}{g_j} N_A(1 + N_L) N_j \right\} \frac{d\Omega}{L^3},$$

où g_i et g_j sont les poids statistiques des niveaux i et j.

Lorsque l'intensité de la source excitatrice est suffisamment grande pour que N_L et N_S soient très supérieurs à l'unité, on a si $g_i = g_j$,

$$\frac{dN_S}{dt} = \frac{\omega_L \omega_S^3}{c^3} \left| \sum_{n} \right|^2 N_L N_S (N_i - N_j) \frac{d\Omega}{L^3},$$

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{\omega_L^3 \omega_A}{c^3} \left| \sum_{n} \right|^2 \{ N_L(1 + N_A) N_j - N_A N_L N_i \} \frac{d\Omega}{L^3}.$$

Certains auteurs [25] ont défini un coefficient K_{max} :

$$K_{max} = \frac{d\lambda\, d\Omega\, dV}{d^2\sigma(\lambda)} \quad (cm^{-2})$$

qui caractérise l'intensité Raman émise au centre de la raie et qui est lié à la section efficace de diffusion par

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \frac{\pi}{2} \frac{\Delta\nu_S}{\nu_S^2} \frac{K_{max}}{N},$$

où ν_S et $\Delta\nu_S$ sont donnés en cm^{-1} et où N est le nombre total de molécules par unité de volume. Cette relation qui suppose $N_j \sim 0$ est applicable aux transitions vibrationnelles dans les liquides à la température ordinaire. Les équations précédentes prennent alors la forme

$$\frac{dN_S}{dt} = \frac{\pi}{2} c \frac{\Delta\nu_S \nu_L}{\nu_S^2} K_{max} N_L N_S (N_i - N_j) \frac{d\Omega}{L^3},$$

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{\pi}{2} c \frac{\Delta\nu_S \nu_A}{\nu_S^2} K_{max} \{ N_L(1 + N_A) N_j - N_A N_L N_i \} \frac{d\Omega}{L^3}.$$

La lumière laser incidente permet donc d'obtenir une amplification à la fréquence Stokes ν_S et une absorption à la fréquence anti-Stokes ν_A liées simplement par

$$\frac{dN_S}{N_S} = -\frac{\omega_S^3}{\omega_L^2 \omega_A} \frac{dN_A}{N_A}$$

et qui sont d'autant plus importantes que la population de l'état fondamental N_i est plus grande. C'est ce que traduit la figure 4.

Dans tous les corps étudiés, on se trouve loin de la première bande d'absorption ultraviolette, car la fréquence de la lumière émise par le laser à rubis est assez basse $\left(\frac{c}{\nu_L} = 6\,943\ \text{Å}\right)$.

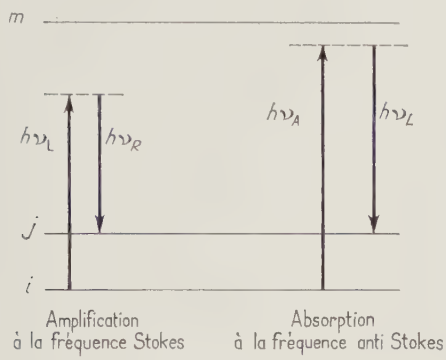


Fig. 4.

Dans ces conditions, $\frac{dN_S}{N_S}$ et $\frac{dN_I}{N_I}$ sont du même ordre de grandeur. Typiquement, on a

$$(\nu_L - \nu_S) = 1000\ \text{cm}^{-1}, \qquad \nu_I = 14\,400\ \text{cm}^{-1}$$

et

$$\frac{dN_S}{N_S} = -0{,}75\,\frac{dN_I}{N_I}.$$

Les formules précédentes font intervenir les modes propres d'une cavité. On peut à partir de la notion de longueur de cohérence et de divergence de la lumière émise par une ouverture de surface S [26] définir les degrés de liberté d'un faisceau progressif. Soit R leur nombre,

$$R = \frac{S}{\lambda^2}\,\Delta\nu\,T\,d\Omega.$$

Il est alors possible de généraliser la notion d'amplification précédente au cas d'un faisceau de lumière se propageant dans un milieu d'indice n et de définir un gain par unité de longueur :

$$\frac{dN_R}{1+N_R} = \frac{2}{\pi}\,\frac{N}{n^3}\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)\frac{\nu_L c^3}{\nu_K^3\,\Delta\nu}\,N_L\,dl$$

ou encore

$$G = \frac{2}{\pi}\,\frac{N}{n^3}\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)\frac{\nu_L c^3}{\nu_S^3\,\Delta\nu}.$$

en reliant N_L à un flux de lumière d'intensité Φ_L par

$$\Phi_L = \frac{N_L c}{n_L^3},$$

où Φ_L est donné en photons par seconde et par unité de surface; on obtient un gain par unité de longueur au centre de la raie Raman :

$$\frac{dN_R}{1+N_R} = \frac{2}{\pi}\,\frac{N}{n^3}\,\Phi_L c^2\,\frac{\nu_L}{\nu_S^3}\,\frac{1}{\Delta\nu_S}\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)dl \tag{1.9}$$

qu'on définit pour $N_S \gg 1$ par

$$G = \frac{2}{\pi}\,\frac{N}{n^3}\,\frac{\nu_L c^2}{\Delta\nu_S^2\,\Delta\nu_S}\,\Phi_L\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right). \tag{1.10}$$

Si l'on compte maintenant l'énergie laser incidente en puissance $I_L = \Phi_L h\nu_L$ le gain obtenu est une fonction de $\frac{1}{\lambda}$

$$G = \frac{32\pi^2}{h}\,\frac{N}{n^2}\,\frac{I_L}{c\,\Delta\nu_S}\,\frac{1}{\lambda_S}\left|\sum_m\right|^2,$$

alors que l'intensité Raman spontanée est une fonction en $\frac{1}{\lambda_S}$ Cette dépendance vient du fait qu'on arrive à cette relation en divisant l'intensité spontanée par le nombre de modes d'une cavité, quantité en $\frac{1}{\lambda^2}$ et en multipliant par un nombre de photons, laser qui croît comme λ à puissance constante.

Il résulte que l'effet Raman stimulé doit être observable avec des fréquences d'excitation très différentes même dans l'infrarouge lointain où l'effet Raman spontané est difficilement observable. L'utilisation d'un laser à CO_2 vers $10\,\mu$ pourrait permettre d'obtenir un générateur d'ondes submillimétriques par effet Raman stimulé.

On doit maintenant remarquer que ce calcul fut poursuivi en ne faisant intervenir que les deux premiers états vibrationnels ou rotationnels i et j de la molécule. Ce raisonnement est donc incomplet. Dans le cas de transitions vibrationnelles, l'énergie $\Delta E_{jk} = (E_k - E_j)$ qui sépare les niveaux j et k, est différente de celle $\Delta E_{ij} = (E_i - E_j)$ qui sépare le niveau fondamental i du niveau j, à cause de l'anharmonicité de la vibration. Si $(\Delta E_{jk} - \Delta E_{ij}) > h\Delta\nu_S$ où $\Delta\nu_S$ est la largeur de raie Raman, ce ne seront pas les mêmes modes de la cavité qui participeront à la diffusion Raman concernant les niveaux $j, k, \ldots$, comme d'autre part, ces niveaux sont en général peu peuplés à la température ordinaire, notre approximation sera bonne.

Au contraire, pour des niveaux où le terme d'anharmonicité est petit, on devra considérer les molécules dans tous les états d'énergie.

Le nombre de transitions par unité de temps, s'écrira alors

$$(1.11)\quad \begin{cases} \dfrac{dN_S}{dt} = KN_L(1+N_S)\{(N_i-N_s)+(N_j-N_K)+\ldots\}, \\ \dfrac{dN_S}{dt} = KN_L(1+N_S)N_i \end{cases}$$

au lieu de

$$(1.12)\qquad \frac{dN_S}{dt} = KN_L(1+N_S)(N_i-N_j)$$

dans le cas anharmonique.

Ces deux relations ont évidemment des dépendances en température différentes. Bloembergen a noté ce fait [18] ainsi que Giordmaine qui le discute dans le cas de la calcite [27] et Hauss, Kelley et Zeiger [28].

Dans le cas d'un oscillateur harmonique, on retrouve la même dépendance que dans le cas de l'effet Brillouin stimulé, les phonons étant en fait, les quanta d'un oscillateur purement harmonique. On devrait encore avoir ce comportement lorsque l'effet Raman est lié à des phonons optiques, donc dans un cristal comme le diamant par exemple, où la transition Raman correspond à une vibration principale du cristal. Dans tous les autres cas, on doit utiliser la formule à deux niveaux. Cependant, en général, à la température ambiante, seul le niveau fondamental est peuplé et les deux relations sont équivalentes.

1.4. Théorie classique.

Le calcul précédent introduit une perturbation au deuxième ordre sur les niveaux électroniques et ne garde que les termes correspondant à une transition entre niveaux de vibration ou de rotations. Dans le cas où le couplage entre les déformations mécaniques et le nuage électronique est faible et où l'énergie de vibration est beaucoup plus petite que l'énergie de transitions électroniques, on peut avec Placzek [29] remarquer que ceci est équivalent à un calcul de perturbation au premier ordre sur un système électronique dont les fonctions d'ondes dépendent de la position des noyaux en ne conservant, là encore, que les termes correspondant à une transition de vibration ou de rotation. L'intérêt de cette méthode est qu'elle introduit un terme de couplage dépendant d'une coordonnée nucléaire Q qui a un équivalent classique. En effet, le moment induit par le champ s'écrit

$$\mu = \left\{ \alpha + \frac{\partial \alpha}{\partial q} Q \right\} E,$$

α n'est pas nécessairement égale à la polarisabilité obtenue avec un champ statique. Cette valeur peut différer de la valeur statique d'une quantité qui dépend de la différence de fréquence entre la fréquence incidente ν_L et les fréquences de dispersions anormales de la molécule.

Si Q est une fonction périodique du temps de fréquence ν_v, la molécule rayonne de la lumière aux fréquences $\omega_L \pm \omega_v$. On doit faire correspondre la relation

$$\mu = \alpha(q) E$$

à la relation qui liait l'intensité rayonnée sur un mode à la fréquence Stokes à l'intensité incidente en écrivant que les énergies rayonnées sont les mêmes dans les deux cas.

On connaît la formule du dipôle :

$$\frac{dI_S}{dx} = nN \frac{\omega_S^4}{c^3} \mu^2 \frac{d\Omega}{4\pi}$$

dans laquelle

$$\mu = \alpha E_L,$$

$$\frac{dI_S}{dx} = nN \frac{\omega_S^4}{c^3} \frac{\alpha^2}{4\pi} E_0^2 \, d\Omega$$

et si l'on se rappelle que

$$\frac{ncE_0}{4\pi} = I_0,$$

on a

$$\frac{dI_S}{dx} = \left(\frac{\omega_S}{c}\right)^4 \alpha^2 N I_0 \, d\Omega.$$

on en déduit

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \left(\frac{\omega_S}{c}\right)^4 \alpha^2.$$

Pour une vibration totalement symétrique, le diagramme de rayonnement est effectivement celui d'un dipôle, on a alors

$$\sigma_{\text{total}} = \frac{8\pi}{3} \frac{d\sigma}{d\Omega},$$

ce qui donne

$$\alpha = \left\{ \sum_m \right\}.$$

Remarquons que ce calcul est relatif à une molécule. Lorsqu'on se trouve dans un milieu dense, le champ local agissant sur la molécule est

$$E_{\text{loc}} = E + \frac{4\pi}{3} P = \frac{\varepsilon + 2}{3} E_{\text{appliqué}},$$

mais les valeurs de α étant déduites d'expériences faites sur le milieu dense lui-même, contiennent déjà ce facteur et l'on n'a pas à s'en préoccuper ici.

Ce modèle classique permet d'écrire les équations d'interaction entre les différentes ondes Stokes et anti-Stokes qui peuvent être couplées par l'intermédiaire de la vibration moléculaire à laquelle on attribue alors un temps d'amortissement inverse de la largeur de raie Raman. Cet équivalent classique de l'élargissement de raie n'est évidemment qu'une manière de donner une forme lorentzienne à la raie classique, mais n'a en fait rien à voir avec les mécanismes exacts qui contribuent à la largeur de la raie.

Les équations de Maxwell en présence du moment dipolaire de la molécule donnent

$$\nabla^2 E - \frac{\varepsilon}{c^2}\ddot{E} = -\frac{4\pi}{c^2}\ddot{P}.$$

Le couplage entre les différentes ondes étant dû au moment dipolaire qui est proportionnel à l'élongation de la molécule

$$\mathbf{p} = q\, e^{i\omega_\nu t}\frac{\partial \alpha}{\partial q} E.$$

Cette élongation dépend elle-même du champ incident et est proportionnelle à la somme de tous les produits E_m, E_n tels que $(\nu_m - \nu_n) = \nu_\nu$ capables d'agir sur l'amplitude de l'oscillateur.

L'énergie transférée à un champ E_m par un tel dipôle dépendra de produits en $(E_i,\ E_j)\, E_m . E_j$.

En particulier, l'énergie transférée à la fréquence Stokes lorsque $E_S < E_L$ est proportionnelle à $(E_L . E_S)^2$, alors que sur les autres raies on aura des termes en $(E_L . E_S)\ (E_L . E_A)$ qui eux sont beaucoup plus petits, car $E_A \ll E_S$ à faible niveau.

Lorsque l'intensité Stokes est faible il n'y a donc pas lieu de considérer l'effet des autres ondes sur la croissance de l'onde Stokes qui devra obéir exactement à l'équation (1.8).

Pour un traitement complet de ces equations, on pourra se reporter au travail de Bloembergen [18] et pour une discussion simplifiée à la thèse de Garmire [30].

L'analyse complète montre que lorsque la drection de l'onde excitatrice à la fréquence ν_L est définie, les directions possibles des ondes aux fréquences $\nu_L + \nu_\nu$ et $\nu_L + 2\nu_\nu$ forment des cônes ayant pour axe le vecteur de propagation de ν_L. La figure 5 schématise les relations nécessaires qui sont de la forme

$$2\mathbf{k}_L = \mathbf{k}_S + \mathbf{k}_A,$$

l'angle du cône dépend de la courbure de la loi donnant l'indice de réfraction du milieu en fonction de la fréquence.

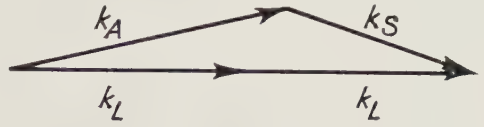


Fig. 5.

La largeur angulaire $\Delta\theta$ de ces cônes est liée au gain calculé à la fréquence ν_S ([18], [28]) par (*fig.* 6)

$$\Delta\theta = \frac{G I_L}{\theta k_L},$$

ce qui permet une autre mesure expérimentale du gain [30].

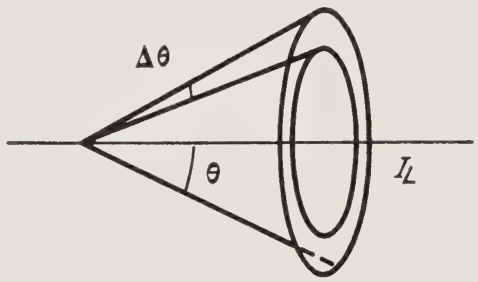


Fig. 6.

Remarquons enfin que ces relations permettent de calculer le gain espéré à la fréquence Raman en fonction de la polarisation des différentes lumières.

On sait en effet que dans un milieu isotrope on ne peut définir P que par trois paramètres. Le dipôle induit dans la molécule peut donc être exprimé sous la forme [31]

$$P = a(E_L^* . E_L) . E_S + b(E_L^* . E_S) E_L + b'(E_S . E_L) E_L^*.$$

Si le gain en polarisation parallèle est

$$G_{\parallel} = g_0(a + b + c),$$

pour deux polarisations perpendiculaires, on aura

$$G_{\perp} = a g_0.$$

Pour deux polarisations circulaires de même sens,

$$G_{\circlearrowright} = (a + b)\, g_0$$

et pour deux polarisations circulaires de sens contraire :

$$G_{\circlearrowleft} = (a + b')\, g_0.$$

Le gain observé sur l'ensemble de la lumière Raman en excitation circulaire est encore $(a + b + b')$ comme en polarisation linéaire.

1.5. Quelques expériences possibles.

Parmi toutes les expériences possibles on a choisi de faire des mesures de gain à la fréquence Stokes, soit en mesurant l'accroissement d'intensité d'une onde incidente à la fréquence Stokes en présence de l'onde laser, soit en mesurant l'amplification apportée à l'intensité spontanée émise dans l'axe d'un faisceau laser. On a également étudié l'influence de la polarisation.

Des mesures analogues ont été faites par Lallemand et le groupe de Harvard ([32] à [37]), par Sooy [38] et par Terhurne et coll. [39].

D'autres expérimentateurs se sont intéressés à d'autres faces du problème.

Stoïcheff ([40], [41]) a étudié l'absorption à la fréquence anti-Stokes.

Garmire ([30], [42], [43]) a étudié la répartition spatiale de la lumière émise sur les différentes raies anti-Stokes.

Pine [44], Dennis et Tannenwald [45] et Takuma [46], ont étudié la création de lumière Raman dans une cavité faisant un certain angle avec le faisceau incident.

2. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.

La formule (1.7) du chapitre précédent donne un ordre de grandeur de l'intensité lumineuse excitatrice nécessaire pour observer l'effet Raman stimulé dans un bon diffuseur Raman comme le benzène. Seul un laser déclenché peut fournir une telle énergie. On a utilisé dans toutes nos expériences des lasers déclenchés à rubis. Le mode de déclenchement par verre à absorption saturable mis au point en collaboration avec Gires ([47], [48], [49]) apporte quelques avantages importants qui facilitent beaucoup certaines expériences :

1° Il n'y a pas de composantes Raman dues à la présence d'une cellule de Kerr;

2° La répartition spatiale est souvent plus homogène qu'avec un prisme tournant;

3° L'émission laser peut avoir une très faible largeur spectrale.

C'est donc cette méthode de déclenchement qu'on a utilisée dans presque toutes nos expériences.

2.1. Importance des fluctuations de la lumière excitatrice.

La théorie de l'effet Raman stimulé qu'on a développée, suppose que l'énergie laser est contenue, soit sur un seul mode d'une cavité, soit sur un seul mode spatial d'un faisceau progressif. Quand il n'en est pas ainsi, et c'est généralement le cas sur un laser déclenché ordinaire, l'interprétation des résultats expérimentaux est compliquée pour deux raisons :

a. Le faisceau laser n'est pas en général représentable par une onde plane cohérente pendant toute la durée de l'impulsion, l'énergie laser n'est donc pas concentrée sur un seul mode spatial. Au contraire, pour une polarisation linéaire et une largeur de raie $\Delta\nu$, un faisceau de lumière émis par une source de surface S, pendant un temps T, peut être représenté par une superposition de N ondes planes d'amplitude et de phase indépendante :

$$N = \left(\frac{S}{\lambda^2}\right) T \, d\Omega \, \Delta\nu, \tag{2.1}$$

où λ est la longueur d'onde moyenne de la lumière et $d\Omega$ l'angle solide dans lequel cette lumière est émise.

Dans le faisceau d'un laser déclenché classique, N est très grand, de l'ordre de quelque 10^3. La valeur moyenne de l'onde laser est alors très bien connue. Par contre, on ne peut plus rien dire sur sa valeur exacte dans le temps et dans l'espace, ce qui ne permet qu'une interprétation statistique des résultats d'une expérience d'optique non linéaire.

Bloembergen et Ducuing [50] ont montré les difficultés de l'analyse d'une telle expérience, les fluctuations des grandeurs de sortie pouvant être beaucoup plus grandes que celles de la lumière laser qui les a provoquées.

Bloembergen et Shen [51] ont montré que cet effet était encore plus marqué dans le cas de l'émission Raman stimulée.

Supposons, en effet, que le faisceau laser incident soit formé de N ondes planes d'amplitudes comparables E, mais de phases indépendantes. Ce modèle n'est évidemment qu'une première approximation, car on ne connaît rien sur le couplage possible de ces ondes dues à des non-linéarités de la cavité. C'est cependant le modèle qui, introduisant le moins d'informations sur la structure de la lumière, est le plus général.

Si, sur un élément de surface dS d'une section du faisceau, on cherche la valeur du champ électrique,

elle est donnée par la somme de N vecteurs électriques de même amplitude, mais de phases relatives inconnues. C'est le problème de la marche au hasard dans un plan avec N sauts égaux. Si N est grand, la valeur moyenne du champ est $E\sqrt{N}$ et la probabilité d'avoir un gain plus grand que le gain moyen d'un facteur $\log N$ est $(1-e^{-1})=0{,}63$. L'émission Stokes observée est alors due presque exclusivement au petit nombre de modes Stokes ayant un gain très important. Pour N de l'ordre de 10^3, on peut espérer une augmentation de gain de l'ordre de 6 sur certains modes Stokes. Remarquons cependant que le gain est plus faible sur tous les autres, ce qui donnera au total une faible augmentation de gain, quand on observera la lumière Raman sur toute la largeur de la raie. L'analyse réelle du phénomène est compliquée par le fait qu'on sait peu de chose sur les corrélations entre modes du faisceau laser et sur leurs intensités respectives.

b. La formule (1.7) revient à supposer que la largeur de raie $\Delta\nu_L$ est très faible devant la largeur de la raie Raman $\Delta\nu_S$. Si dans les liquides et les solides, la largeur de raie Raman est de quelques cm^{-1}, donc grande, comparée à la largeur de raie $\Delta\nu_L$ d'un laser déclenché ordinaire, pour lequel $\Delta\nu_L \sim 10^{-1}\,cm^{-1}$, il n'en est plus de même dans les gaz où, à basse pression, la largeur de raie $\Delta\nu_S$ est de quelque $10^{-2}\,cm^{-1}$ seulement. Dans ces conditions, le gain à la fréquence Stokes contient un facteur $(\Delta\nu_L \star \Delta\nu_R)$ au lieu de $\Delta\nu_S$. Il est de plus fluctuant, car $\Delta\nu_L$ varie souvent au cours du temps, et sa structure qui est inhomogène, change brusquement d'un laser à l'autre.

Ces deux raisons nous ont poussé à réaliser, pour certaines de nos expériences, un laser déclenché émettant une onde plane cohérente, pendant toute la durée de l'impulsion. Un tel appareil oscille sur un seul mode de la cavité et fournit un faisceau limité par la diffraction

$$d\Omega \frac{N}{\lambda^2} = 1$$

et

$$T\Delta\nu = 1.$$

alors $N=1$ et les résultats obtenus avec un tel appareil sont simplement comparables à ceux que prévoit la théorie. De plus, ces résultats et ceux que fournit un laser multimode, permettent de connaître le facteur d'incertitude introduit par les fluctuations du faisceau dans une expérience où l'on utilise un laser déclenché ordinaire.

2.2. Réalisation d'un laser déclenché monomode.

2.2.1. Le laser déclenché. — La figure 7 montre la disposition habituelle d'un laser déclenché. On y voit le milieu amplificateur R et un miroir fixe M_1. Le deuxième miroir M_2 est supprimé pendant la première partie du pompage, de manière à avoir une inversion de population aussi importante que possible.

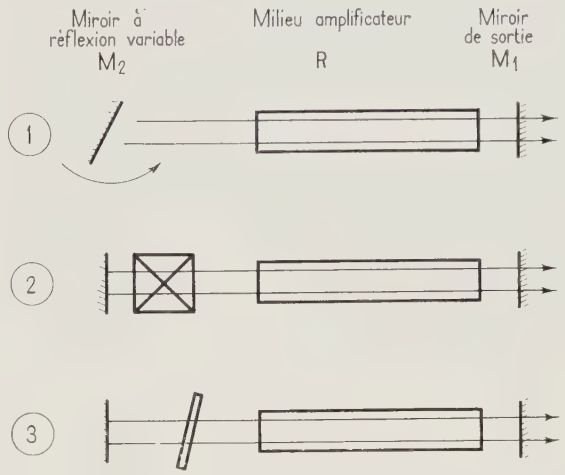


Fig. 7. — Trois méthodes de déclenchement d'un laser à rubis. La cavité est constituée par un miroir semi-transparent M_1 qui laisse sortir une partie de l'énergie lumineuse produite dans la cavité et par un miroir à grand coefficient de réflexion M_2 qu'on démasque au moment opportun, par différents procédés.

1. Miroir tournant.
2. Interrupteur optique.
3. Absorbant saturable.

On reconnaît ici trois types de déclenchement classiques :

1° un miroir tournant se trouve en position au moment du maximum de l'inversion de population;

2° une cellule de Kerr associée à un polariseur et à une lame quart d'onde, joue le rôle d'un interrupteur optique;

3° un absorbant saturable, placé dans la cavité, s'ouvre au moment où l'appareil commence à fonctionner, parce que le gain du milieu amplificateur est supérieur aux pertes de la cavité.

Un laser déclenché fournit une impulsion très brève et très puissante. On caractérise en général le faisceau par sa divergence qui est de l'ordre de quelques milliradians et par sa largeur spectrale. Les figures 16 et 19 donnent, à titre d'exemple,

la répartition spectrale de la lumière émise par des lasers déclenchés à cellule de Kerr et à absorbant saturable.

Ces caractéristiques du faisceau correspondent au fait que la cavité peut naturellement osciller sur de nombreux modes, ses dimensions étant, en effet, grandes devant la longueur d'onde émise.

Dès leur première publication sur le laser, Schawlow et Townes [52] avaient discuté le principe de la sélection de modes et avaient montré que le but étant finalement de ne laisser la cavité osciller que sur un seul mode, on devait accroître artificiellement les pertes sur les modes indésirables. C'est ce que l'on s'est efforcé de faire ici.

2.2.2. Sélection de modes transversale. — On cherche dans un premier temps à favoriser une seule direction de propagation dans la cavité, ici la direction perpendiculaire au système de miroirs.

1° Si le diamètre du faisceau est D, un diaphragme de diamètre ρ placé au foyer d'une lentille de distance focale f permettra une divergence du faisceau $d\theta$ telle que (*fig.* 8)

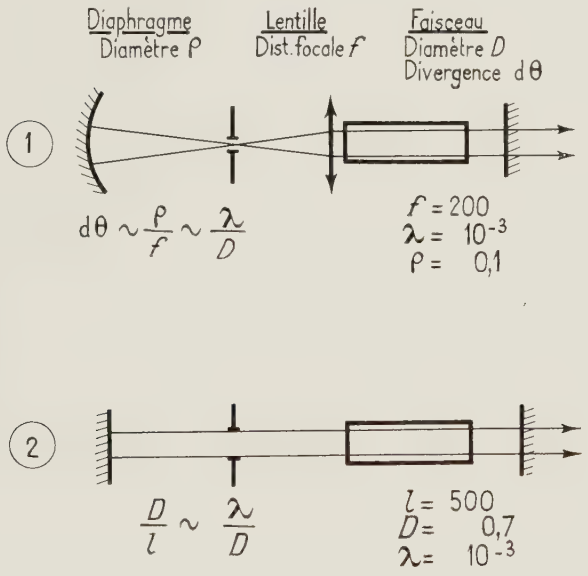


Fig. 8.

$$d\theta \sim \frac{\rho}{f}.$$

Si l'on ne veut conserver qu'une direction de propagation, c'est-à-dire avoir un faisceau dont l'ouverture soit limitée par la diffraction, ceci impose

$$\frac{\rho}{f} \sim \frac{\lambda}{D}. \tag{2.2}$$

Pour une distance focale de 20 cm et un diamètre de faisceau de n millimètres, on obtient $\rho \sim \left(\frac{1}{5n}\right)$ mm.

Un défaut de cette méthode est de nécessiter des diaphragmes très petits, qui sont facilement détruits par les fortes intensités de lumière. De plus, on risque d'obtenir un claquage de l'air à haut niveau de puissance.

2° Si la longueur de la cavité est l un diaphragme de diamètre D placé dans la cavité aura un effet comparable lorsque

$$\frac{D}{l} = \frac{\lambda}{D}. \tag{2.3}$$

Pour une cavité de 50 cm de longueur, on trouve D de l'ordre de 1 mm. On a, en fait, observé qu'il était possible de conserver une bonne sélection de modes jusqu'à $D = 2{,}5$ mm; par contre, le réglage des miroirs qui donne un seul mode d'oscillation devient très critique dans ce cas, et doit être fait à 3″ d'arc près.

Dans cette analyse simple, on a supposé que le milieu amplificateur était parfait et qu'en particulier, il n'avait ni déformation, ni variation d'indice, ce qui est rare pour un cristal de rubis. La figure 10 montre par exemple l'interférogramme d'un rubis de bonne qualité optique. Cet interférogramme a été obtenu avec un interféromètre à référence ponctuelle de Nomarsky.

On y voit des variations de parcours optique qui peuvent être représentées réellement en déformant une des surfaces d'un milieu amplificateur parfait placé dans une cavité optique. La figure 9 représente cette situation.

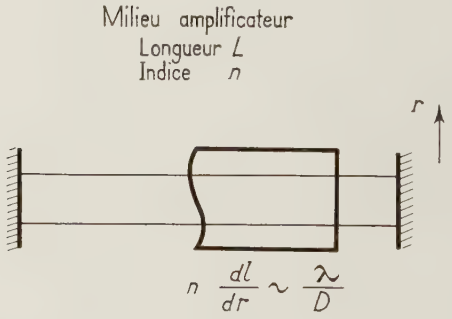


Fig. 9.

Lorsqu'on ne place aucun diaphragme dans la cavité, on observe un fonctionnement inhomogène du laser [53], mais le faisceau conserve cependant une section qui est comparable à celle du milieu amplificateur. Par contre, lorsqu'un diaphragme est

placé dans la cavité, une condition de fonctionnement supplémentaire apparaît. En effet, si sur un diamètre du diaphragme, l'indice n du milieu varie $\frac{dl}{dy} \neq 0$, le faisceau va être dévié d'un angle

$$\alpha = \frac{dl}{dy}$$

et ne repassera dans le diaphragme sélecteur de modes que si

$$\alpha \sim \frac{\lambda}{D}.$$

Ceci impose $\frac{dl}{dy} \ll \lambda$ sur le diamètre du diaphragme, condition qui, vu les ordres de grandeur, n'est réalisée que dans les régions d'indice stationnaire visibles sur la figure 10. On a expérimentalement vérifié ce fait en utilisant le rubis de la figure 10 dans le premier montage de la figure 8. Dans un tel montage on observe que :

— Lorsque le diaphragme, placé au foyer de la lentille est ouvert, le laser fonctionne normalement sur toute la surface du rubis;

— Lorsqu'on ferme le diaphragme, on observe deux faisceaux lasers de 1 mm de diamètre environ, dont les émissions ne sont pas corrélées dans le temps.

En fait, on a deux lasers indépendants, dont les faisceaux passent par le diaphragme et qui utilisent les deux parties du rubis visibles sur la figure 10 où le chemin optique est stationnaire.

Fig. 10. — Interférogramme d'un rubis de bonne qualité optique obtenu avec un interféromètre à référence ponctuelle de Nomarsky.

Dimension du rubis : 70×12 mm.

Le cristal est cylindrique. On l'a penché légèrement sur le côté pour sortir du champ de l'appareil la réflexion sur les faces du cristal du faisceau fin de référence. Ceci explique les deux arcs de cercles qui limitent l'interférogramme.

On voit donc combien il est important d'utiliser un cristal de bonne qualité optique. La figure 11 montre l'interférogramme d'un bon rubis qui nous a servi à construire notre laser en utilisant une cavité de longueur $L = 40$ cm et un diaphragme de 1,5 mm de diamètre. Le réglage des miroirs est fait à 3″ d'arc près.

Fig. 11. — Interférogramme d'un rubis de qualité exceptionnelle obtenu avec un interféromètre à référence ponctuelle de Nomarsky. On a systématiquement fait apparaître des franges parallèles dans le champ de l'interféromètre.

Dimension du rubis : 60×8 mm.

Pour analyser le faisceau produit par l'appareil, on l'a fait tomber sur un diaphragme de 1 mm de diamètre et l'on a photographié à grande distance (5m) la tache obtenue après différentes atténuations, de façon à la comparer à celle que donnait dans les mêmes conditions, un laser à gaz monomode et un laser à rubis sans sélection de mode. Les deux lasers à rubis étaient déclenchés par un verre non linéaire.

La figure 12 montre les résultats obtenus. On constate que les anneaux de diffraction ne sont pas très réguliers, mais cependant, bien visibles, ce qui n'est pas le cas, avec un laser à rubis ordinaire (*fig.* 13). La tache centrale reste très homogène et de forme comparable à celle qu'on obtient avec le laser à gaz.

On peut interpréter cette figure en ne faisant intervenir que cinq modes de propagation, dont l'un contient 70 % de l'énergie.

2.2.3. Sélection de modes longitudinale. — On dispose maintenant d'une cavité pour laquelle les seuls modes possibles sont tous les modes TE_{00}, tels que

$$\frac{Lc}{2\nu} = l$$

et ν compris dans le $\Delta\nu$ largeur spontanée de la raie du matériau amplificateur. Dans le rubis à la tempé-

rature ordinaire, on a $\Delta\nu \sim 10\,\mathrm{cm}^{-1}$; pour une cavité de 50 cm, la séparation en fréquence entre deux modes est de 0,01 cm^{-1}. Il y a donc en principe quelque 10^4 modes possibles. On réduit leur nombre en imposant des conditions aux limites supplémentaires dans la cavité. La figure 14 montre l'évolution d'une cavité dans laquelle on rend d'abord les faces du milieu amplificateur parallèle aux miroirs, puis dans laquelle on ajoute des lames à faces parallèles supplémentaires.

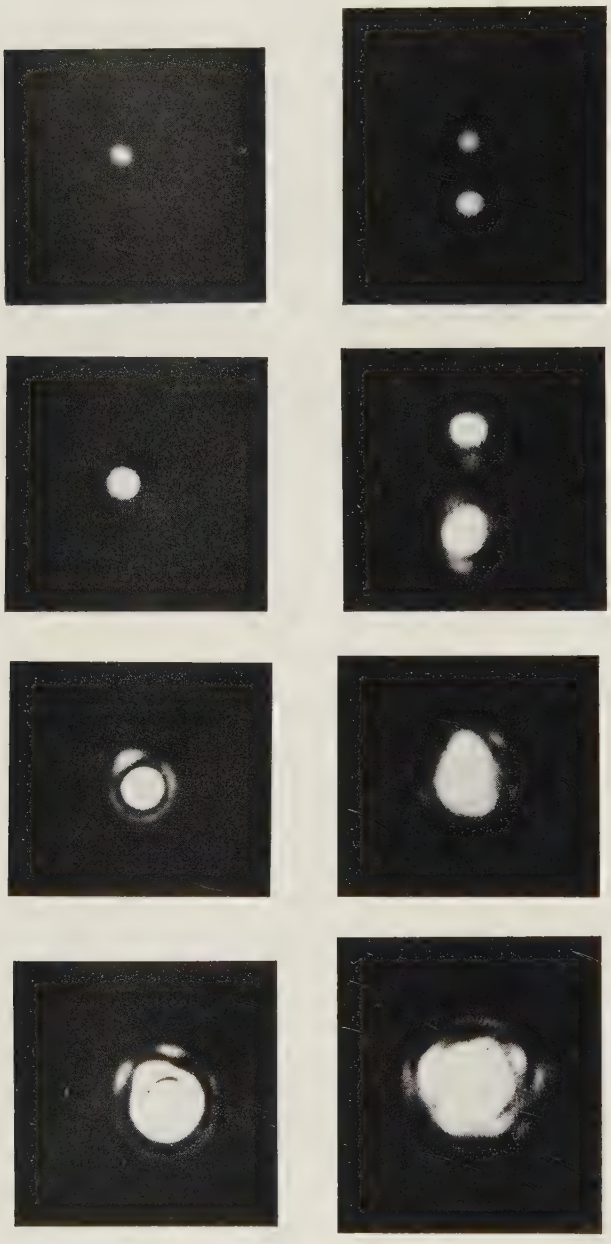


Fig. 12. — Figure de diffraction obtenue à 5 m en éclairant un trou de 1 mm de diamètre placé à la sortie d'un laser à sélection de modes :

— *A droite*, laser à rubis déclenché par un verre non linéaire,
— *A gauche*, laser à gaz.

L'atténuation croît de bas en haut.

Fig. 13. — Figure de diffraction obtenue à 5 m, en éclairant un trou de 1 mm de diamètre placé à la sortie d'un laser déclenché ordinaire, dont le faisceau a un diamètre de 0,6 cm. Dans le coin supérieur gauche, la tache obtenue dans les mêmes conditions avec le laser monomode (*voir fig.* 12).

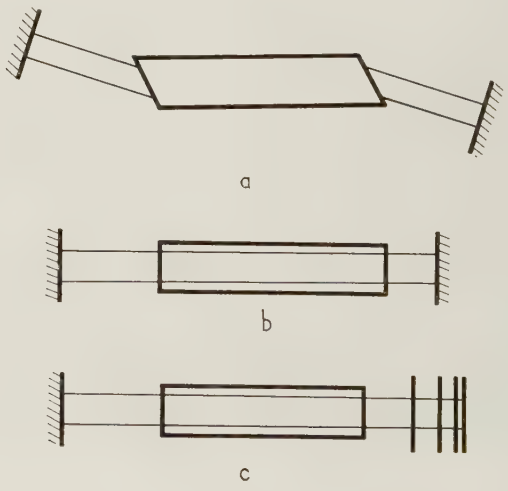


Fig. 14.

a. Une seule condition $\nu = \frac{nc}{2l}$, avec ν dans les $\Delta\nu$ du milieu amplificateur;

b. Certains modes sont favorisés dans $\Delta\nu$;

c. Quelques modes sont très favorisés dans $\Delta\nu$.

Les positions relatives de ces différentes lames ne sont pas en général définies avec une très grande précision. Il est donc impossible de connaître exactement leur effet, mais on peut considérer l'ensemble comme formé d'une série de cavités fortement couplées, favorisant certains modes et introduisant pour les autres, un fort couplage avec l'extérieur. Chaque ensemble de deux lames, distantes de l imposera une condition du type

$$\frac{kc}{2\nu} = l.$$

Si deux tels éléments différents de dl sont présents ensemble dans la cavité, deux coïncidences de réflectivité seront séparées en fréquence par dν tel que

$$\frac{d\nu}{\nu} \sim \frac{\lambda}{dl}.$$

Si l'on veut une bonne probabilité d'avoir au moins une coïncidence de maximum de réflectivité dans la bande d'amplification $\Delta\nu$, il est nécessaire d'avoir

$$dl > \lambda \frac{\nu}{\Delta\nu}, \qquad (2.4)$$

ce qui, compte tenu des ordres de grandeur, impose d$l > 1$ mm. Si l'on respecte cette condition, on peut disposer une série d'éléments dans la cavité.

La figure 15 montre deux miroirs utilisés pour faire de la sélection de mode. Celui de droite est une plaque de verre à faces parallèles et recouvertes d'une seule couche diélectrique de coefficient de réflexion 20 % pour la longueur d'onde 6 943 Å; celui de gauche est l'équivalent d'un miroir à trois couches très épaisses. On voit comment la condition énoncée plus haut se traduit par des parcours optiques de longueurs croissantes en passant d'une couche à l'autre.

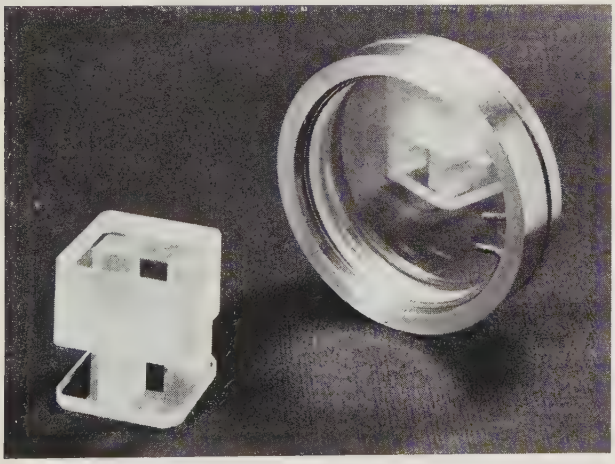


Fig. 15. — Deux miroirs pour sélection des modes longitudinaux :

A droite : plaque de verre de haut indice, dont les faces parallèles sont recouvertes ou non d'une couche diélectrique;

A gauche : miroir formé de deux pièces de verre de haut indice à faces parallèles, séparées par une couche d'air. Ce système est équivalent à un miroir à trois couches diélectriques très épaisses.

Pour illustrer le fonctionnement d'un tel miroir, on a étudié la répartition spectrale de la lumière émise par un laser déclenché à cellule de Kerr.

La figure 16 montre les anneaux d'un étalon de Pérot et Fabry éclairé par la lumière d'un tel laser

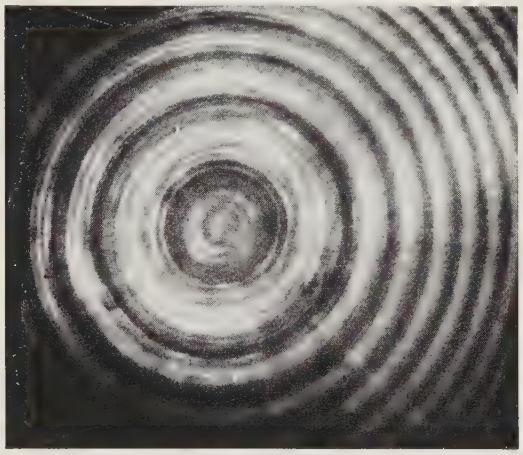


Fig. 16. — Répartition en fréquence de la lumière émise par un laser à rubis déclenché par une cellule de Kerr. Le miroir de sortie est d'un type classique à couches multidiélectriques. La distance entre ordres du Pérot-Fabry est 0,83 cm^{-1}.

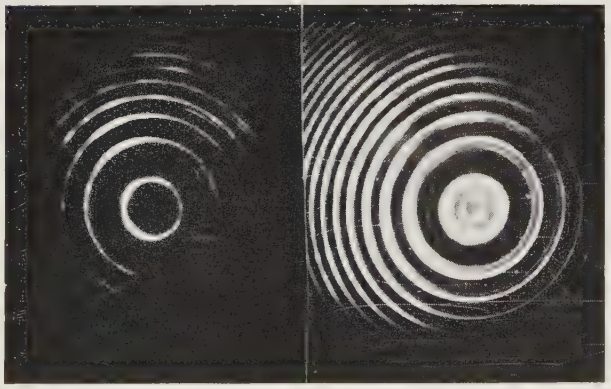


Fig. 17. — Sélection de modes sur un laser déclenché par une cellule de Kerr. Le miroir de sortie est le miroir de gauche de la figure 15.

A gauche : l'atténuation de la lumière est forte, on ne voit apparaître que les composantes les plus intenses.

A droite : l'atténuation de la lumière est trois fois plus faible, on voit apparaître certaines composantes défavorisées par le miroir sélecteur. La distance entre ordres est 0,83 cm^{-1}

utilisant un miroir de sortie de coefficient de réflexion 30 %. La distance entre ordres est 0,83 cm^{-1}.

La figure 17 montre les anneaux obtenus dans les mêmes conditions en utilisant le miroir de gauche de la figure 15 et en atténuant plus ou moins le faisceau. On voit, d'une part, qu'une région spectrale étroite est favorisée, mais que, d'autre part, une partie importante du spectre existe encore et est visible sur la photo prise avec une faible atténuation.

2.2.4. Sélection de modes temporelle. — On va voir maintenant comment l'utilisation d'un absorbant saturable favorise les propriétés sélectrices des cavités précédentes et nous conduit à choisir ce type de déclenchement pour notre laser monomode.

Analysons en effet, l'évolution de l'intensité lumineuse sur deux modes 1 et 2 d'une cavité de laser déclenché pour lesquels G est le gain en un parcours, I_0 l'intensité du bruit au début du processus d'oscillation et A_1, A_2 des atténuations en un parcours caractéristiques des modes 1 et 2 [54].

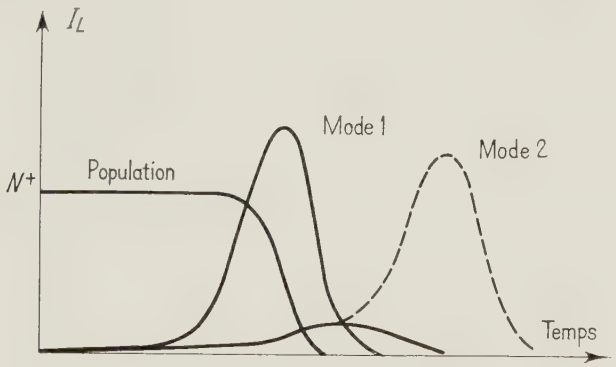


Fig. 18.

Si I_1 et I_2 sont les intensités sur chaque mode après n parcours, on aura

$$\operatorname{Log}\frac{I_1}{I_0} = n\,[G - \operatorname{Log} A_1],$$

$$\operatorname{Log}\frac{I_2}{I_0} = n\,[G - \operatorname{Log} A_2].$$

Au maximum de l'impulsion, I atteint une valeur I_{max} qui a toujours le même ordre de grandeur, environ 10^{13} photon. Il faut, pour obtenir cette valeur maximale n_0 parcours

$$n_0 = \frac{\operatorname{Log} I_{max} - \operatorname{Log} I_0}{G - \operatorname{Log} A}.$$

Si l'énergie sur le mode 1 croît plus vite que sur le mode 2 parce que $A_2 > A_1$, la population d'ions Cr^{3+} excités dans le rubis baissera lorsque l'intensité sur ce mode atteindra son maximum, empêchant l'amplification de se poursuivre sur le mode 2. C'est ce que représente la figure 18 sur laquelle on a porté, en fonction du temps, l'énergie sur les modes 1 et 2 et la population du rubis. La sélection de modes se fait en jouant sur les atténuations des différents modes. Si l'on accepte que l'intensité sur le mode 2 soit une fraction de l'intensité maximale sur le mode 1,

$$\operatorname{Log}\left(\frac{I_1}{I_2}\right)_{max} = \alpha.$$

Les relations donnant I_1 et I_2 en fonction de n et de A_1 et A_2 permettent d'obtenir, si A_1 et A_2 sont peu différents :

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{\alpha}{n} = \frac{\alpha}{\operatorname{Log}\left(\frac{I_1}{I_0}\right)}\,[G - \operatorname{Log} A]. \qquad (2.5)$$

En déclenchement normal $[G - \operatorname{Log} A]$ atteint sa valeur crête de l'ordre de 2 à 4 dès l'ouverture de l'interrupteur optique.

En déclenchement passif $[G - \operatorname{Log} A]$ reste, au contraire, très faible (quelque 10^{-2}) pendant toute la construction de l'impulsion, car c'est seulement pour des intensités de l'ordre de quelques kilowatts par centimètre carré que l'absorbant saturable s'éclaircit.

On voit donc qu'un bon taux de réjection des modes indésirables sera obtenu beaucoup plus facilement avec déclenchement passif.

Les figures 19 et 20 illustrent cette discussion. La figure 19 représente typiquement la répartition

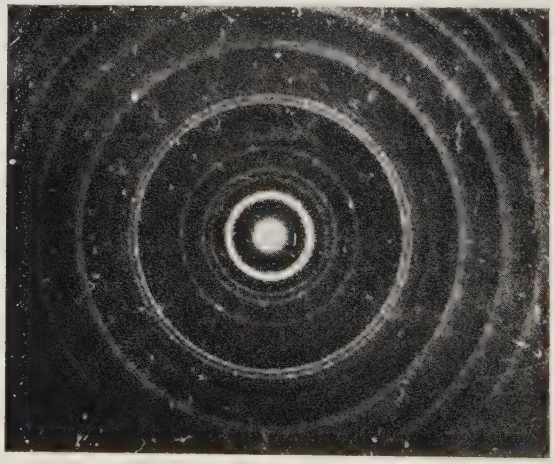


Fig. 19. — Répartition en fréquence de la lumière émise par un laser à rubis déclenché par un verre non linéaire. Le miroir de sortie est d'un type classique. La distance entre ordres est 0,83 cm^{-1}.

en fréquence d'un laser déclenché par un verre non linéaire, sans sélection de modes. Le nombre des composantes spectrales est déjà plus faible que dans le cas d'un déclenchement par cellule de Kerr. Sur la figure 20, une sélection de modes est effectuée au moyen d'un miroir du type Pérot-Fabry (*fig.* 15).

Lorsque la largeur spectrale est suffisamment faible, il devient possible de suivre dans le temps,

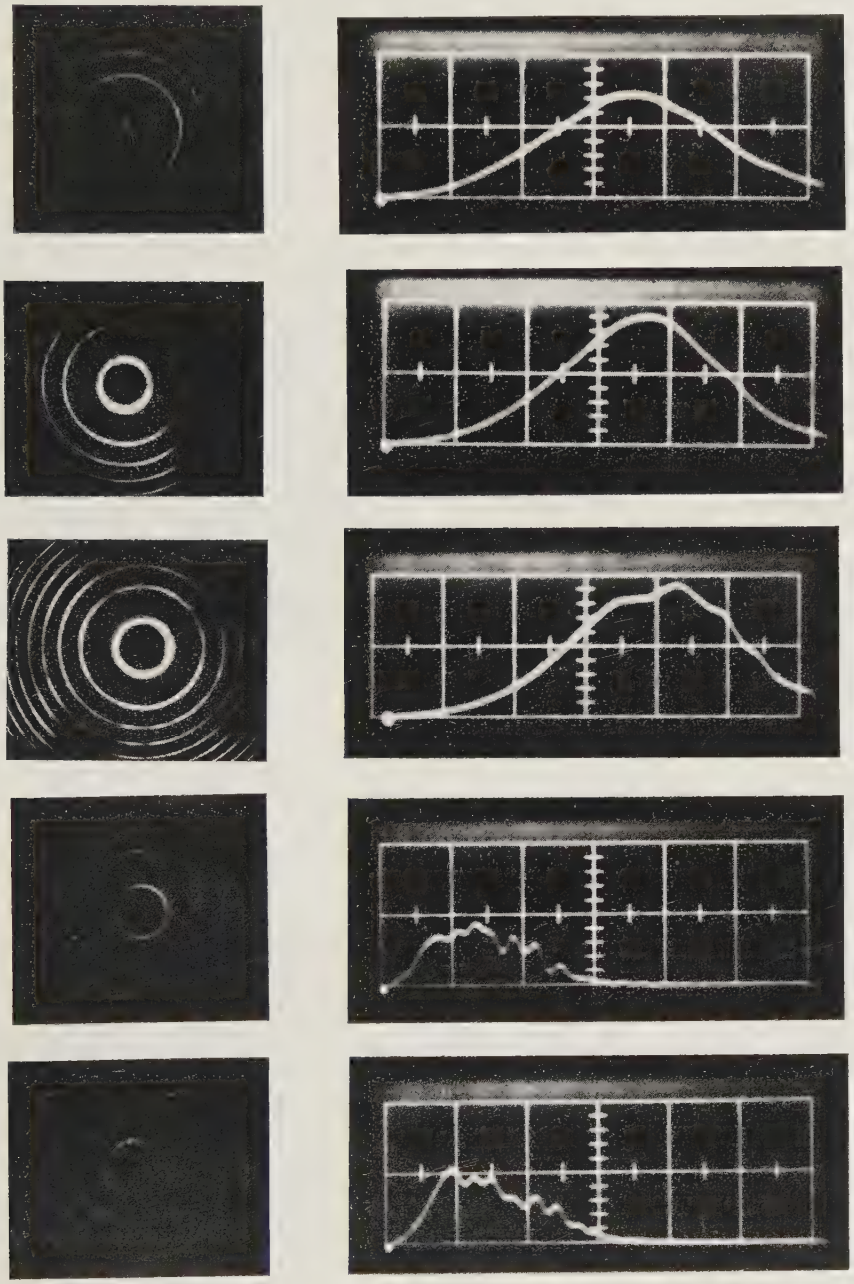


Fig. 20. — Spectres de la lumière du laser déclenché obtenu avec un étalon Pérot-Fabry de 5 cm d'épaisseur comparés à l'évolution dans le temps de l'impulsion laser vue par un appareillage de 1000 MHz de bande passante. Les trois premières photos correspondant à un déclenchement par verre non linéaire (balayage, 5 ns/cm). Les deux dernières correspondent à un déclenchement par une solution de cryptocyanine (balayage, 10 ns/cm). Le spectre de la photo *b*, volontairement surexposé, ne montre qu'une composante; par contre, le spectre de la photo *c* montre l'apparition d'un deuxième mode à 300 MHz du premier. Ce deuxième mode apparaît plus tard que le premier et à une amplitude plus faible. On peut remarquer le battement de ces deux modes à la fin de l'impulsion laser. Ces photos ont été obtenues avec le même laser dans les mêmes conditions expérimentales.

avec une cellule photoélectrique rapide et un oscilloscope à onde progressive, la forme réelle du signal et d'avoir ainsi, côte à côte, le signal et son spectre, C'est par ce moyen qu'on peut finalement s'assurer qu'il ne reste qu'une composante spectrale dans l'impulsion. La bande passante de l'électronique est 1000 MHz, soit 0,03 cm^{-1}, ce qui nous fixe sur la largeur maximale de la raie qu'il est possible d'analyser par cette méthode et sur les caractéristiques de l'étalon Pérot-Fabry.

On a, dans cette expérience, utilisé un Pérot-Fabry de 5 cm d'épaisseur et une lentille de 1 m de distance focale. La résolution ultime de l'ensemble est de l'ordre de 60 MHz.

Les trois photons du haut correspondent à un déclenchement par verre non linéaire. Les deux premières (*b*, *c*) montrent une impulsion correspondant à un seul mode de la cavité. En particulier, on a volontairement surexposé le deuxième spectre, pour nous assurer qu'il n'y avait pas de composante moins intense. L'impulsion a une forme lisse. La troisième, photo *c*, au contraire, est une bonne illustration de la discussion théorique sur la construction de l'impulsion laser dans la cavité en présence d'un absorbant saturable. Elle correspond exactement à la figure 18. Deux modes consécutifs de la cavité visibles sur le spectre obtenu avec le Pérot-Fabry se sont construits à des vitesses légèrement différentes. Le premier forme la majeure partie de l'impulsion, le deuxième arrive vers la fin et ne peut atteindre une amplitude comparable au premier. On observe le battement de ces deux modes à 240 MHz sur le front arrière de l'impulsion, l'amplitude de la modulation nous donne une idée de l'intensité de ce deuxième mode, par rapport au premier.

Les deux photos du bas sont relatives à un déclenchement par une solution de cryptocyanine. Il nous a été impossible d'obtenir un spectre pur avec cet absorbant saturable, probablement parce qu'il s'ouvre plus vite que le verre non linéaire et laisse moins de temps au système pour faire une discrimination entre modes voisins. Ces photos ont été obtenues en collaboration avec Alan Pine à Harvard, au cours de la mise au point d'un laser monomode longitudinal, identique au précédent. Ce laser nous a servi pour certaines expériences sur l'hydrogène, que nous discutons au chapitre 5, et pour certaines expériences sur l'effet Brillouin stimulé.

L'appareil définitif est représenté sur la figure 21. Pour les raisons discutées précédemment, l'absorbant saturable utilisé est un verre non linéaire. Il est en effet indispensable d'avoir un matériau de bonne qualité optique dans la cavité [53].

On distingue sur cette figure :

F, la lampe à xénon entourant le rubis;
M_1, un miroir à 99 %;
M_2, un miroir sélecteur de modes;
D, le diaphragme;
V, une pièce de verre non linéaire placée à l'incidence brewstérienne.

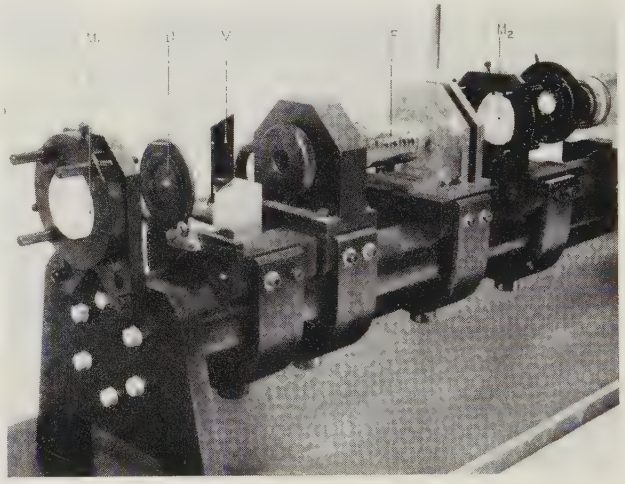


Fig. 21.

Cet appareil est un compromis entre deux exigences contraires. La formule (2.3) implique, en effet, qu'un faisceau de grand diamètre ne sera obtenu que pour une cavité très longue, alors que la formule (4) montre que, dans ce cas, les modes successifs de la cavité seront très serrés en fréquence, rendant difficile la sélection de mode longitudinale.

Lorsque l'expérimentateur demandera seulement au faisceau d'être limité par la diffraction, il est bien certain qu'il pourra obtenir une plus grande puissance totale en augmentant les dimensions de la cavité, la relation (2.3) étant respectée, et qu'il ne sera limité dans cette voie que par la qualité optique des matériaux amplificateurs qu'il aura à sa disposition.

De même, lorsque la finesse spectrale aura, seule, de l'importance, il pourra respecter moins scrupuleusement la relation (2.3) dans une cavité relativement courte. Les interrupteurs saturables, associés aux miroirs sélecteurs de modes, permettront, comme on l'a dit, d'obtenir une raie d'émission très fine.

C'est le type de laser qu'on a utilisé pour l'étude de l'effet Raman dans les gaz. Il nous a permis,

comme on le verra, d'obtenir des résultats sur l'hydrogène à basse pression, où la largeur de raie Raman, due entièrement à l'effet Döppler est de l'ordre de 2.10^{-2} cm^{-1}.

Remarquons enfin, que c'est la puissance par unité de surface qui sera la caractéristique importante du faisceau laser dans une expérience d'optique non linéaire. Cet appareil donne une puissance de 20 MW/cm^2, comparable à celle des lasers déclenchés classiques.

2.3. **Les détecteurs de lumière.**

L'impulsion d'un laser déclenché dure peu (10 à 40.10^{-9}s), l'impulsion de lumière Raman qu'elle crée, dure encore moins. Il est donc indispensable d'avoir des détecteurs de lumière à grande bande passante. A haut niveau de puissance, on a utilisé des cellules photoélectriques rapides, du type ITT ou CSF. Montées dans des boîtiers, permettant une bonne adaptation d'impédance, à des câbles coaxiaux, leur temps de montée est de l'ordre de quelque 10^{-10}s. Associées à des oscilloscopes à onde progressive, elles permettent d'observer des phénomènes très rapides, car le temps de montée de l'ensemble d'observation ne dépasse pas 3.10^{-10}s. Elles sont, par contre, peu sensibles, l'intensité lumineuse nécessaire pour avoir un signal détectable étant de quelques kilowatts. On peut voir le boîtier d'une telle cellule sur la figure 24.

A bas niveau, pour détecter, par exemple, l'intensité Raman spontanée, on est obligé d'utiliser des photomultiplicateurs rapides. On a choisi le 56 CVP de la Radiotechnique qui a un temps de montée de l'ordre de 4.10^{-9}s et une photocathode S 1 sensible dans l'infrarouge. La photocathode est toujours précédée d'une feuille de papier diffusant. On verra, en effet, que contrairement à ce que laisse prévoir l'équation (1.7), l'intensité Raman passe brutalement, au-dessus d'un certain seuil d'intensité laser, de sa valeur spontanée à une valeur qui peut être 10^4 plus grande.

Le diffusant permet, lorsqu'on fait des mesures d'intensité spontanée au seuil, donc avec un photomultiplicateur non protégé contre les fortes intensités infrarouges, de répartir sur toute la surface de la photocathode, la lumière d'une éventuelle impulsion Raman stimulée. Il permet également d'utiliser toute la photocathode, et d'avoir un rendement quantique, moyenne des rendements quantiques locaux. On ne décrira pas le montage de cet appareil qui est classique. On verra au chapitre 3 que ce détecteur doit être capable de voir une intensité Raman spontanée dans un angle solide faible, en présence de la très forte intensité laser. On a donc réalisé des filtres transparents dans l'infrarouge et complètement absorbants à la longueur d'onde du laser. On a, par exemple :

— Transmission à 6 943 Å $< 10^{-19}$;

— Transmission entre 7 300 Å et 1,2 $\mu > 20$ %.

La conception de ces filtres a posé quelques problèmes.

Les seuls filtres laissant bien passer l'infrarouge proche, tout en atténuant fortement le laser, sont les verres du type Schott RG 10. On ne peut les utiliser aux fortes intensités laser ($I_L > 1$ kW), car ils deviennent transparents.

On les fait donc précéder de verres du type VUV 4, à absorption non saturable. Ces verres présentent une très légère fluorescence dans l'infrarouge qui, compte tenu des intensités laser incidentes, donne un signal très important sur le détecteur. On se débarrasse de cette fluorescence, en éloignant ces verres du détecteur, et en les faisant précéder d'un morceau de rubis assez sombre, qui constitue un premier atténuateur. Cet ensemble transparent dans l'infrarouge est suivi d'un filtre interférentiel à bande étroite, centré sur la raie Raman à étudier. L'organisation de ce filtre et les transmissions des différents éléments aux fréquences laser et Raman, sont donnés sur la figure 22. On peut voir cet ensemble sur la droite de la figure 25 qui représente une expérience sur l'effet Raman stimulé.

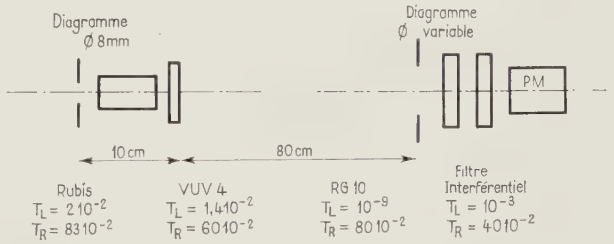


Fig. 22.

A cause de la faible dynamique des photomultiplicateurs, et de leur tendance à être superlinéaires aux fortes intensités, il est nécessaire de faire fonctionner ces appareils dans une gamme de courant de sortie très restreinte ($I_s < 5$ mA) et à tension d'alimentation constante. On y parvient en introduisant entre les filtres RG 10 et le photomultiplicateur, des verres gris, dont la transmission à la longueur d'onde de mesure est connue.

2.4. Étalonnage des détecteurs.

L'énergie contenue dans une impulsion de laser déclenché peut être mesurée au moyen d'un calorimètre [55]. Dans le cas général où la durée de l'impulsion est supérieure au temps de montée des détecteurs photoélectriques, on peut étalonner directement ces détecteurs en puissance incidente.

On peut alors faire précéder le photomultiplicateur chargé de détecter la lumière Raman, de verres gris étalonnés de transmission T_c à la longueur d'onde du laser. En plaçant ce photomultiplicateur ainsi équipé sur le faisceau laser en l'absence de diffuseur Raman, on mesure un courant I_L entièrement dû au flux Φ_L de lumière laser incidente.

$$I_L = \rho_L G \Phi_L T_L.$$

où ρ_L est le rendement quantique à la longueur d'onde $\lambda = 6\,943$ Å et G le gain moyen du photomultiplicateur. Ce gain est constant. Si le photomultiplicateur reçoit maintenant un flux de lumière Φ_R à une autre longueur d'onde à travers des filtres et des verres de transmission T_R pour cette longueur d'onde, il débite un courant

$$I_R = \rho_R G \Phi_R T_R.$$

où ρ_R est le rendement quantique de la photocathode à cette nouvelle longueur d'onde.

On a alors

$$\Phi_R = \Phi_L \frac{\rho_L}{\rho_R} \frac{T_L}{T_R} \frac{I_R}{I_L}.$$

Il suffit de connaître le rendement quantique relatif aux différentes longueurs d'onde, pour faire ainsi un étalonnage absolu du photomultiplicateur.

On a mesuré ce rendement quantique relatif.

Une source de lumière suivie d'un monochromateur, donne un flux lumineux, qu'on peut faire tomber, soit sur la photocathode à étalonner, soit sur un thermocouple sensible.

On a utilisé l'ensemble Perkin-Elmer dans lequel un miroir basculant permet d'envoyer la lumière sur l'un ou l'autre des deux détecteurs et l'on a admis que dans la région spectrale utilisée, 0,7 à 1,2 μ, le thermocouple absorbe toute l'énergie qu'il reçoit.

Le PM fonctionne sous 1880 V et son anode est chargée par une résistance de 50 Ω. Le courant débité est mesuré par un microampèremètre placé aux bornes de cette résistance et ayant une sensibilité de 0,75 μA pour 100 divisions. Sa résistance interne est 1300 Ω et le courant réel débité par le PM, ne dépasse jamais quelques dizaines de microampères.

Sur le thermocouple, on mesure à l'équilibre une énergie par unité de temps,

$$W = nh\nu,$$

dans la résistance on mesure un courant proportionnel au nombre de photons par unité de temps n et au rendement quantique à la fréquence ν, soit $\rho(\nu)$:

$$I = \rho(\nu) n G e,$$

on a donc

$$\rho(\nu) = \frac{I}{Gen} = \left(\frac{h}{Ge}\right) \nu \frac{1}{W}. \qquad (2.6)$$

On peut ainsi tracer la courbe de la figure 23, relative au photomultiplicateur précédé de son diffusant à partir des lectures de I et W à différentes fréquences.

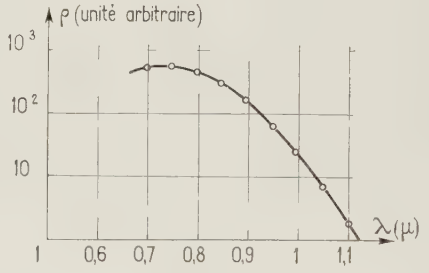


Fig. 23.

3. OBSERVATION DE L'ÉMISSION RAMAN STIMULÉE ET MESURE DE GAIN DANS QUELQUES LIQUIDES.

On a montré au cours du chapitre 1, que lorsque les intensités sur les différentes raies Stokes et anti-Stokes restaient faibles, comparées à l'intensité de la lumière excitatrice, la relation (1.7) permettait de représenter l'évolution de l'intensité Raman-Stokes et d'introduire la notion d'un gain par unité de longueur à la fréquence Stokes proportionnel à l'intensité laser incidente.

On peut connaître ce gain de deux manières différentes :

— soit, en mesurant l'amplification de la lumière Raman spontanée émise par le liquide;

— soit, en mesurant le gain subi par un signal lumineux produit par effet Raman stimulé dans une autre cuve contenant le même liquide.

L'ordre de grandeur des gains calculés à partir de la relation (1.7), montre qu'on ne peut attendre en principe ni une très forte émission stimulée, ni

un grand rétrécissement de raie, la première méthode est alors la plus simple.

Cette méthode a permis de mettre en évidence certaines caractéristiques inattendues de l'émission Raman stimulée dans les liquides.

La deuxième méthode a permis de montrer que le gain prédit par la théorie existait cependant. Elle a aussi permis de le mesurer.

3.1. Observation de l'émission Raman stimulée.

Lorsqu'on éclaire un liquide au moyen d'un faisceau parallèle de lumière laser, on crée une zone cylindrique dans laquelle il existe pendant la durée de l'impulsion laser, un gain à la fréquence Stokes proportionnel à l'intensité laser. Cette lumière laser produit également, en chaque point, une intensité Raman spontanée. La figure 25 montre un dispositf expérimental dans lequel un détecteur sensible à la lumière Raman, reçoit des rayons de lumière Raman spontanée qui ont tout leur parcours dans la zone amplificatrice. On peut réaliser une telle géométrie en prenant un angle d'observation très faible et en plaçant la cuve de liquide étudié à une distance du détecteur grande devant sa longueur. Dans une telle géométrie, l'intensité spontanée reçue par le détecteur, des différents points de liquide éclairé, est la même. On peut s'en assurer en déplaçant dans la zone où se trouve la cuve, une cuve de plus faible longueur et en constatant que l'intensité spontanée reçue à une puissance laser constante, est indépendante de sa position.

La mesure peut se faire, soit au centre de la raie Raman, si l'on dispose d'un bon monochromateur et d'un laser trés stable, soit sur toute la largeur de la raie, si l'on ne dispose que de filtres à bande large.

On peut calculer simplement dans les deux cas l'intensité Raman que doit recevoir le détecteur en fonction de l'intensité laser incidente.

3.1.1. Amplification au centre de la raie. — Le gain dû à l'émission stimulée est celui qu'on a calculé au chapitre 1 en prenant la valeur de $\frac{2}{\pi}\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)\frac{1}{\Delta\nu_S}$ lorsque la raie est lorentzienne.

L'intensité Stokes reçue par le détecteur dans une bande $\delta\nu \ll \Delta\nu_S$ est simplement donnée par :

$$(3.1)\quad I_S = \frac{2}{\pi}\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)\frac{\delta\nu}{\Delta\nu} N l I_L S \frac{\omega_S}{\omega_L}\left(\frac{e^{GlI_L}-1}{GlI_L}\right) d\Omega,$$

où $d\Omega$ est l'angle d'observation du détecteur; le premier facteur n'est autre que l'intensité spontanée reçue par le détecteur.

Lorsque le gain reste faible, on peut écrire

$$(3.2)\quad I_S = \frac{2}{\pi}\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)\frac{\delta\nu}{\Delta\nu} N I_L l S \frac{\omega_L}{\omega_S}\left(1+\frac{GlI_L}{2}\right) d\Omega.$$

A plus haut niveau d'excitation, au contraire, seul le terme exponentiel a de l'importance et l'on a

$$(3.3)\quad I_S = \frac{2}{\pi}\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)\frac{\delta\nu}{\Delta\nu}\frac{N}{G} S \frac{\omega_L}{\omega_S} e^{GlI_L} d\Omega.$$

La figure 24 montre l'évolution attendue (courbe A) de l'intensité Stokes mesurée à la sortie d'une cuve de longueur l en fonction de l'intensité laser. On a normalisé cette courbe en appelant I_{0L} l'intensité laser pour laquelle le gain en un parcours est unité et I_{0S} l'intensité Stokes spontanée pour $I_L = I_{0L}$.

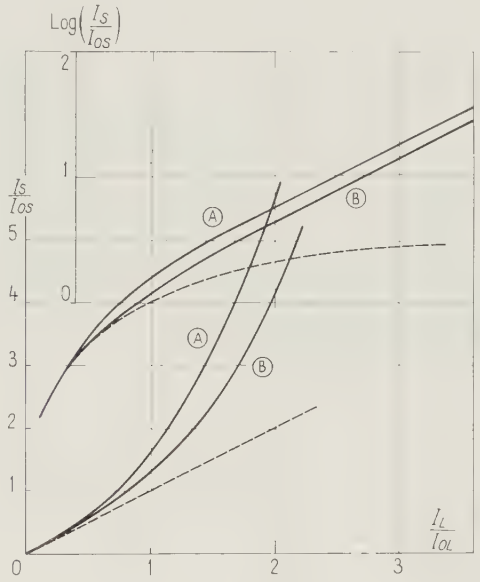


Fig. 24.

On observe un passage continu de l'émission spontanée à l'émission stimulée, lorsque l'intensité laser augmente.

Remarquons que ce calcul fait en introduisant directement la constante de gain G obtenue au chapitre 1 peut également être fait à partir de la relation donnant l'intensité comptée en photons sur un mode particulier du champ Raman :

$$\frac{dN_S}{1+N_S} = \frac{2}{\pi}\frac{N}{n^3}\Phi_L c^2 \frac{\nu_L}{\nu_S^3}\frac{1}{\Delta\nu_S}\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) dl = K\, dl.$$

On a alors

$$(3.4)\quad N_S = [e^{Kl} - 1].$$

où kl n'est autre que le nombre de photons Raman spontanément émis dans un mode sur toute la longueur de la cuve.

Cette relation montre que l'intensité Raman mesurée commence à s'écarter de sa valeur spontanée lorsqu'on diffuse en moyenne un photon par mode du champ Raman sur toute la longueur d'interaction.

L'intensité Raman émise sur toute la raie est alors donnée par

$$I_S = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2}{\pi}\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)\frac{\omega_S}{\omega_L} \frac{NI_L l S\, d\Omega}{\Delta\nu_S\left[1+\left[\frac{2(\nu-\nu_0)}{\Delta\nu_S}\right]^2\right]}\left(\frac{e^{G(\nu)l I_L}-1}{e^{G(\nu)l I_L}}\right) d\nu.$$

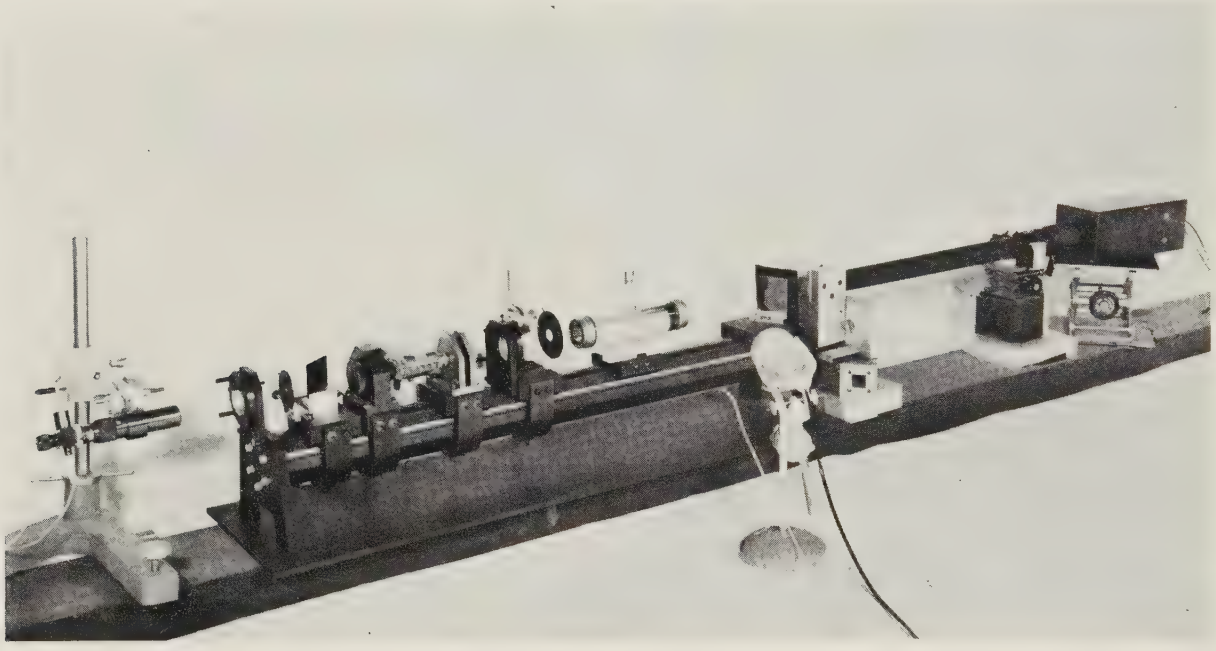


Fig. 25.

Le terme stimulé est alors égal au terme spontané sur la longueur de la cuve. Une mesure d'intensité comptée en photons par mode, donne donc directement le gain attendu, à la fréquence correspondante.

3.1.2. Amplification sur une large bande. — Si l'on admet que la raie Raman a un profil lorentzien, ce qui est bien vérifié pour une raie simple, tout au moins lorsqu'on n'est pas trop loin du centre, on peut écrire l'intensité spontanée à chaque fréquence :

$$I_S(\nu) = \frac{I_S(\nu_0)}{1+\left[\frac{2(\nu-\nu_0)}{\Delta\nu_S}\right]^2}.$$

Les gains étant proportionnels aux intensités spontanées émises par unité de fréquence, on a également

$$G(\nu) = \frac{G(\nu_0)}{1+\left[\frac{2(\nu-\nu_0)}{\Delta\nu_S}\right]^2}.$$

Pour les faibles gains, on a

$$I_S = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2}{\pi}\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)\frac{\omega_S}{\omega_L} \frac{NI_L l S\, d\Omega}{\Delta\nu_S\left[1+\left[\frac{2(\nu-\nu_0)}{\Delta\nu_S}\right]^2\right]} \times\left(1+\frac{G(\nu)l I_L}{2}\right) d\nu = I_{S1}+I_{S2}.$$

Le premier facteur est l'intensité spontanée sur toute la raie

$$I_{S1} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)\frac{\omega_S}{\omega_L} NI_L l S\, d\Omega.$$

Le deuxième terme qui correspond à l'émission stimulée s'écrit

$$I_{S2} = \frac{1}{\pi}\frac{\omega_S}{\omega_L}\frac{NI_L l S}{\Delta\nu_S}\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) d\Omega \times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{G(\nu_0)l I_L\, d\nu}{\left[1+\left[\frac{2(\nu-\nu_0)}{\Delta\nu_S}\right]^2\right]^2},$$

la somme de ces deux termes donne, après intégration,

$$(3.5)\quad I_S = N I_L l S \, d\Omega \, \frac{\omega_S}{\omega_L} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \left[1 + \frac{G(\nu_0) l I_L}{4} \right].$$

Il faut donc une intensité laser deux fois plus grande, pour mettre en évidence un écart avec la valeur spontanée, que dans le cas où l'on observe l'émission sur une faible largeur spectrale.

A haut niveau de puissance incidente, la fonction $e^{G(\nu) I_L l}$ a une valeur notable sur une faible partie de la bande et l'on peut intégrer sur une largeur de raie $\delta\nu$ plus faible en prenant $e^{G(\nu_0) l I_L}$ constant dans cette bande; on retrouve alors un résultat identique à celui que donne une observation au centre de la raie, la largeur $\delta\nu$ dépendant du gain total comme on va le montrer maintenant.

La figure 24 (courbe B) donne l'évolution de l'intensité Raman, en fonction de l'intensité laser incidente, pour une observation sur une large bande avec la même normalisation que dans le cas précédent. On remarque qu'à haut niveau, les deux exponentielles ont sensiblement la même pente.

3.1.3. Largeur spectrale de la raie Stokes stimulée. — Si le milieu rendu amplificateur par l'excitation est placé dans une cavité résonnante, on peut attendre comme dans tous les lasers, un rétrécissement spectral considérable si I_L reste pendant un temps assez long au-dessus du seuil, pour lequel le gain du milieu compense les pertes de la cavité.

S'il n'y a ni cavité résonnante, ni « feed-back » d'aucune sorte, et c'est le cas qu'on a envisagé précédemment, le rétrécissement provient de ce que le gain en un passage $G(\nu)$ est plus grand, au milieu de la raie Stokes, que sur les bords.

La fréquence ν à laquelle l'intensité Raman est, par exemple, la moitié de l'intensité au centre de la raie est donnée par

$$e^{[G(\nu_0) - G(\nu)] I_L l} = 2.$$

Si l'on suppose qu'on reste au voisinage du sommet, la forme de la raie

$$G(\nu) = \frac{G(\nu_0)}{1 + \left[\dfrac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_S} \right]^2}$$

peut être remplacée par

$$G(\nu) = 1 - \left[\frac{2(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_S} \right]^2 G(\nu_0)$$

et l'on trouve la largeur de raie stimulée

$$(3.6)\quad \delta\nu = \Delta\nu_{\text{stimulée}} = 2(\nu - \nu_0) = \Delta\nu_S \sqrt{\frac{\text{Log } 2}{I_L l \, G(\nu_0)}}.$$

Après une amplification de e^{20}, on a par exemple,

$$\Delta\nu_{\text{stimulée}} = 0{,}2 \, \Delta\nu_S.$$

On voit que pour un gain en un parcours donné $I_L l \, G(\nu_0)$ l'intensité stimulée observée sur toute la raie, sera pour les grands gains de l'ordre de celle qu'on observerait sur une largeur plus faible donnée par la relation précédente.

3.2. Mesure de l'émission Raman de quelques liquides dans la direction de la lumière excitatrice.

Notre organisation expérimentale est celle de la figure 26. La figure 25 donne une vue d'ensemble d'une expérience. Le détecteur Raman reçoit de la lumière dans un angle solide de 10^{-4} srad. On a expérimentalement constaté que c'est dans un angle solide de cet ordre qu'est émise la lumière Raman stimulée, lorsque la longueur de la cellule contenant le liquide est supérieure à 6 cm et qu'on est nettement au-dessus du seuil. Dans notre dispositif, la longueur de la cuve est typiquement 20 cm.

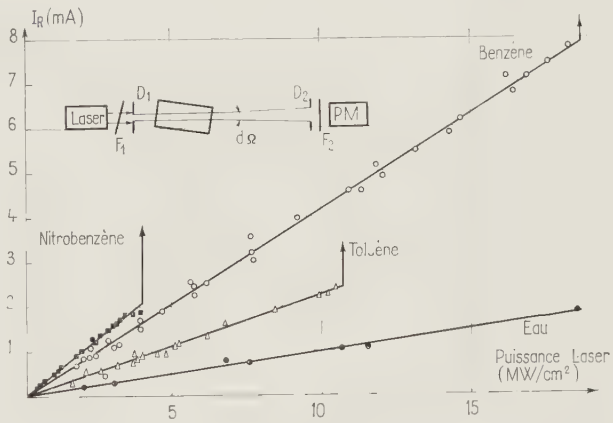


Fig. 26.

On peut voir sur la droite de la figure 25, l'ensemble de filtres et le photomultiplicateur décrits au chapitre 2.

3.2.1. Mesure de la section efficace de diffusion Raman. — Pour des intensités laser assez faibles, le terme spontané de la relation (1.7) est seul important, et notre dispositif permet de le mesurer avec précision.

L'angle solide d'observation est bien connu. Si la longueur de la colonne liquide l est petite, comparée à la distance D qui la sépare du détecteur et si son rayon r_0 est petit devant celui R du diaphragme placé devant le détecteur, on a simplement

$$d\Omega = \pi R^2 \frac{1}{n D (l + n D)},$$

où n est l'indice de réfraction du milieu. Notre détecteur étalonné suivant la méthode décrite au chapitre 2, permet de faire deux mesures :

Dans la première, on mesure un courant i_S proportionnel à l'intensité Raman

$$i_S = I_{L1} S \frac{1}{h\nu_L} N l \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) d\Omega \, T_R \rho_R \bar{G} e,$$

où $\frac{I_{L1} S}{h\nu_L}$ est le flux laser en photons par seconde;

N, le nombre de molécules actives par unité de volume;

T_R, la transmission des filtres à la longueur d'onde Raman;

G, le gain moyen du photomultiplicateur;

e, la charge de l'électron.

Dans la deuxième, on mesure avec le même détecteur convenablement protégé par des verres gris de transmission T_L à la longueur d'onde du laser, un courant i_L proportionnel à l'intensité laser

$$i_L = \frac{I_{L2} S}{h\nu_L} T_L \rho_L G e,$$

ce qui donne :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \frac{i_S}{i_L} \frac{I_{L2}}{I_{L1}} \frac{1}{N l} \frac{1}{d\Omega} \frac{\rho_L}{\rho_R} \frac{T_L}{T_R}, \qquad (3.7)$$

les quantités $d\Omega$, $\frac{i_S I_{L2}}{i_L I_{L1}} N, l$ et $\frac{\rho_L}{\rho_R}$ peuvent être connues avec précision. Dans notre cas, 5 % environ pour $d\Omega$ et $\frac{i_S}{i_L}$, par contre T_L et T_R sont des transmissions d'éléments transparents mesurées au spectrophotomètre Cary 14. A cause des fortes atténuations nécessaires pour faire la mesure à la fréquence laser et du filtrage nécessaire pour faire la mesure à la fréquence Raman, on doit utiliser au total une quinzaine d'éléments, dont on mesure la transmission avec une précision de 2 %. C'est donc le terme $\frac{T_L}{T_R}$ qui apporte la plus forte erreur et c'est sur lui que devrait porter les efforts de l'expérimentateur dans un montage plus définitif. Au total, on peut estimer à 50 % la précision avec laquelle est donnée $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)$ dans nos expériences.

Cette méthode de mesure est intéressante à plusieurs points de vue :

1° On fait une mesure où n'interviennent que des densités optiques, mesurables avec précision et un rendement quantique relatif, qu'on peut connaître avec plus de précision que la sensibilité relative d'une plaque photographique à deux longueurs d'onde. Quand on prend soin, comme ici, d'utiliser une photocathode, dont le rendement quantique varie peu dans la zone spectrale étudiée, la marge d'incertitude est encore plus faible.

2° L'utilisation du laser permet de comparer directement l'intensité incidente et l'intensité diffusée. On simplifie ainsi la géométrie de l'expérience et l'on diminue les causes d'erreurs correspondantes.

3° Les mesures de diffusion Raman se font habituellement en intégrant la lumière reçue pendant un certain temps, soit sur une plaque photographique, soit sur un photomultiplicateur. Dans ces deux cas, il est impossible de séparer le bruit de fond du signal qui doit lui être supérieur pour être connu avec précision. Lorsque les corps étudiés sont transparents dans le bleu et le vert, la méthode la plus moderne utilisée par exemple par le Professeur Javan et ses collaborateurs au M. I. T., consiste à prendre comme source de lumière un laser à argon et comme détecteur une photocathode du type S 2 refroidie et de petite surface. Le bruit du photomultiplicateur est alors très réduit, de l'ordre de quelques dizaines de photoélectrons par seconde et la méthode est très sensible. Lorsque, au contraire, on veut étudier des corps transparents seulement aux grandes longueurs d'onde, le bruit des détecteurs sensibles dans le rouge et l'infrarouge, devient important et l'utilisation d'un laser déclenché, comme source excitatrice, permet d'introduire une méthode de coïncidence qui augmente considérablement la sensibilité de l'appareillage.

Le signal du laser déclenché est très bref (10^{-8} s). En utilisant un détecteur à grand gain et des circuits à large bande passante, on fait apparaître les impulsions de bruit bien séparées. L'observation visuelle sur un oscilloscope à deux voies ou n'importe quel autre système de coïncidence, permet de connaître le signal délivré par le détecteur Raman pendant la durée de l'impulsion laser. Le bruit moyen d'une photocathode S 1 étant de l'ordre de 10^5 photoélectrons par seconde par centimètre carré, la probabilité de coïncidence d'un signal de bruit avec le laser est faible et l'on peut, en principe, détecter un seul photoélectron. La comparaison entre la méthode de mesure en continu et celle qui utilise

un laser déclenché, montre qu'à énergie incidente égale, il est possible d'obtenir une sensibilité au moins cent fois plus grande avec la seconde méthode lorsqu'on reste dans le domaine des puissances que les lasers à gaz et des lasers déclenchés actuels peuvent fournir.

La figure 26 donne les résultats obtenus avec quelques liquides [60]. Sauf pour l'eau, dont la raie est dépolarisée, la lumière Raman observée a, comme prévu, pour les raies étudiées, la même polarisation que la lumière incidente. Après avoir vérifié ce fait, le polariseur placé dans le détecteur a été enlevé pour augmenter le signal. Les points obtenus pour l'eau correspondent donc à une mesure sur les deux polarisations. Le tableau I donne les valeurs de $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)$ mesurées pour quelques liquides. Différentes corrections, dont le détail n'est pas donné ici, ont été effectuées pour arriver à ces résultats. Pour l'eau, on a tenu compte de l'absorption non négligeable à la fréquence Raman. Pour le benzène, on a tenu compte de la présence de raies proches de la raie à 991 cm^{-1}, dont l'intensité est plus faible, mais que les filtres utilisés laissent partiellement passer.

Pour le toluène et le nitrobenzène, l'utilisation successive de filtres centrés à différentes fréquences a permis de connaître les sections de diffusion de plusieurs raies proches.

On a fait figurer sur ce tableau les valeurs obtenues à 90° de la direction de la lumière incidente par Mc Clung et coll. [56] d'une part, et par Porto et coll. [57] d'autre part.

Ces résultats montrent que, contrairement à ce que laissaient prévoir certaines expériences antérieures [58], il n'y a pas d'asymétrie importante de l'indicatrice de diffusion Raman dans ces liquides.

3.2.2. Ordre de grandeur du gain a la fréquence Stokes. — A partir de ces valeurs de $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ et des valeurs de largeur de raie spontanée $\Delta\nu_S$ mesurées à 90° de la lumière incidente par différents auteurs, on peut calculer un gain G_{max} au centre de la raie Stokes pour ces liquides. Ce gain est donné dans le tableau II en $cm.MW^{-1}$ de lumière incidente.

Des expériences récentes [59] semblent montrer que dans le sulfure de carbone, la largeur de raie spontanée $\Delta\nu_S$ (90°), mesurée à 90°, n'est pas la même que la largeur de raie $\Delta\nu_S$ (0°), mesurée dans la direction de la lumière excitatrice. On trouve en effet :

$$\Delta\nu_S(0°) = \Delta\nu_S(180°) = 0{,}6\ cm^{-1},$$

alors que

$$\Delta\nu_S(90°) = 1{,}2\ cm^{-1}.$$

Bien qu'obtenues dans des laboratoires différents par différentes méthodes, on peut difficilement expliquer l'écart entre ces deux valeurs par des erreurs expérimentales.

Note ajoutée à la correction. — Stoïcheff nous a fait savoir que ses derniers résultats donnaient $\Delta\nu$ (90°) = 0,48 cm^{-1}. Il serait intéressant de voir si ce fait se produit dans d'autres liquides. Des expériences préliminaires [60] ont permis d'obtenir pour le benzène $\Delta\nu_S(0°) \geqq 2\ cm^{-1}$ et pour le nitro-

Tableau I.

Liquides.	Fréquence de vibration (cm^{-1}).	$\Delta\nu$ (cm^{-1}).	$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{cm^2}$.		
			Nos résultats [60].	Mc Clung et Wiener [56].	Porto [57].
Benzène	991	3	$1{,}13.10^{-29}$	$0{,}88.10^{-29}$	$0{,}67.10^{-29}$
Nitrobenzène	1004 et 1108	–	$2{,}7\ .10^{-30}$	–	–
	1345	8	$2{,}5\ .10^{-29}$	$2{,}3\ .10^{-29}$	–
Toluène	1004	2,7	$0{,}56.10^{-29}$	$0{,}26.10^{-29}$	–
	1030	–	$0{,}4\ .10^{-29}$	–	–
Sulfure de carbone	665	0,6	$3{,}8\ .10^{-29}$	–	–
Eau	3210	–	$0{,}82.10^{-29}$	–	–

benzène $\Delta\nu_S(0^\circ) \sim 8\ cm^{-1}$, valeurs assez proches de celles obtenues à 90°. On ne doit donc pas attendre dans les liquides des gains à la fréquence Stokes plus grands dans la direction de propagation de la lumière incidente, que dans les autres directions et les gains du tableau peuvent être utilisés avec confiance, pour prévoir les résultats de nos expériences.

spontanée à l'émission stimulée, sans discontinuité, comme le montre la figure 24. Le comportement observé est complètement différent. En particulier, au-dessus d'un seuil d'intensité laser dépendant de la substance étudiée, l'émission Raman devient très intense. On a indiqué ce seuil au moyen de flèches verticales sur la figure 25 et la figure 27

TABLEAU II.

Liquides.	Fréquence de vibration (cm^{-1}).	$\Delta\nu_S$.	$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)$.	n.	N/cm^3.	Gain ($cm.MW^{-1}$).
Benzène.....	991	3	$1,13.10^{-29}$	1,49	$7,1.10^{21}$	$2,9\ .10^{-3}$
Nitrobenzène.....	1 345	8	$2,5\ .10^{-29}$	1,54	$6,15.10^{21}$	$1,7\ .10^{-3}$
Toluène.....	1 004	2,7	$0,56.10^{-29}$	1,49	$5,9.10^{21}$	$1,13.10^{-3}$
Sulfure de carbone.....	665	0,6	$3,8\ .10^{-29}$	1,61	$10,4.10^{21}$	$2\ .10^{-2}$
Eau.....	3 210	300	$0,82.10^{-30}$ *	1,33	53.10^{21}	10^{-5}

* Une erreur d'impression nous avait fait donner $0,32.10^{-30}$ [60].

3.2.3. MESURE DE L'INTENSITÉ RAMAN EN FONCTION DE L'INTENSITÉ LASER INCIDENTE. — Lorsque

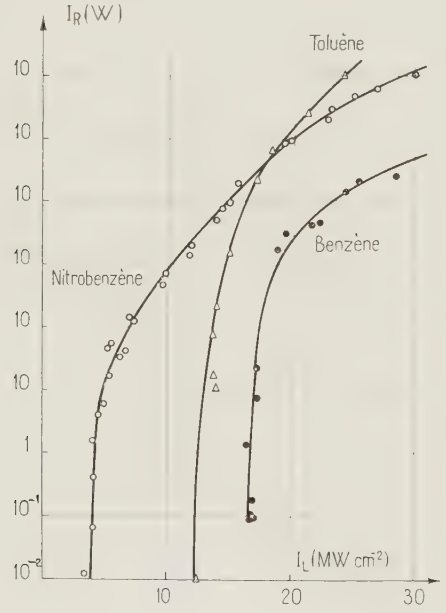


Fig. 27.

dans la géométrie qui nous a servi à faire les mesures de diffusion Raman spontanée, on augmente progressivement l'intensité laser, on doit passer de l'émission

donne l'intensité Raman émise vers l'avant, en fonction de l'intensité laser incidente lorsqu'on a passé ce seuil dans une cuve de 20 cm de liquide. En général, l'intensité stimulée au-dessus du seuil est au moins 10^3 fois plus grande que l'intensité spontanée.

Le tableau III donne le gain à la fréquence Raman attendu au seuil pour ces longueurs de liquides. Le gain qu'il faudrait avoir effectivement pour obtenir de telles intensités Raman serait 20 fois plus grand. Remarquons que ce gain, même s'il existait, n'expliquerait pas la forme de courbes, tout au plus permettrait-il d'interpréter l'apparition d'une émission stimulée à plus bas niveau de lumière excitatrice et une

TABLEAU III.

Liquides.	Raies (cm^{-1})	Seuil (MW/cm^2).	Gain au seuil (cm^{-1}).
Sulfure de carbone.	665	1,5	0,6
Nitrobenzène.....	1345	4	0,14
Toluène.....	1004	11	0,25
Benzène.....	991	18	1

exponentielle de plus forte pente aux fortes intensités. Les valeurs des paramètres spontanés ne laissent pas prévoir un tel gain. Deux autres raisons ont été invoquées pour expliquer cette forte émission de lumière Raman. Ce sont l'existence d'une cavité optique et la structure de mode du faisceau laser. On va successivement montrer leur importance, après avoir discuté les largeurs de raie Stokes observées.

3.2.4. Largeur des raies Stokes stimulées. — Un étalon de Pérot-Fabry, convenablement protégé de la lumière laser, a permis de mesurer la largeur de raie de l'émission stimulée et de la comparer à celle que prévoit le calcul du paragraphe 3.1.3. Quelques photos de raies Stokes sont rassemblées sur la figure 28. Le tableau IV donne pour chaque

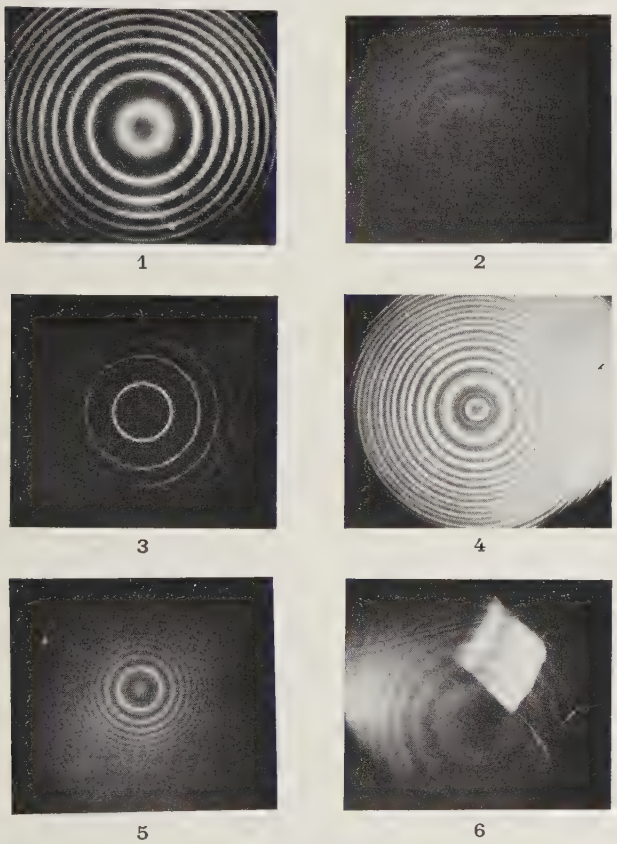


Fig. 28.

liquide la largeur de raie spontanée, la largeur de la raie stimulée et la largeur de raie de la composante la plus étroite du spectre stimulé, quand ce spectre présente une structure fine, comme on le remarque sur la figure 28, dans le cas du benzène.

Les photos 3 et 4 montrent la structure du laser avant et après passage en faisceau parallèle dans une cuve de 20 cm de sulfure de carbone. On distingue une série de raies dues à l'effet Brillouin stimulé. C'est cette lumière qui sert en fait à exciter l'effet Raman stimulé et la photo 1 montre le spectre de la première raie Stokes du sulfure de carbone. On distingue les raies Raman stimulées par les différentes raies Brillouin. La largeur spectrale d'une composante $\Delta\nu \sim 0{,}1\ \mathrm{cm}^{-1}$ est en bon accord avec la valeur spontanée $\Delta\nu_s = 0{,}6\ \mathrm{cm}^{-1}$ mesurée dans la direction de la lumière incidente et un gain de l'ordre de e^{30}, qui correspond à la saturation du faisceau laser. La photo 2 montre la deuxième raie Stokes du sulfure de carbone prise dans les mêmes conditions. Il n'y a pas là de structure fine, ce qu'on comprend, si l'on admet avec Bloembergen [18], que la deuxième raie Stokes est créée par itération à partir de la première raie Stokes. Dans notre cas, les raies Stokes excitatrices sont plus larges que les raies laser et Brillouin qui ont servi à les produire et la largeur de chaque composante de la deuxième raie Stokes est plus grande que la distance entre deux composantes Brillouin successives.

Tableau IV.

Liquides.	$\Delta\nu$ spontanée (cm^{-1}).	$\Delta\nu$ stimulée pour $e^{20} = \frac{I_s}{I_{sp}}$ (cm^{-1}).	$\Delta\nu$ stimulée observée (cm^{-1}).	Composante fine (cm^{-1}).
Sulfure de carbone.....	0,6	0,1	0,12	—
Benzène.....	3	0,6	0,6	0,05
Toluène.....	2,7	0,5	0,6	—
Nitrobenzène..	11	2	0,8	—

Dans le benzène et le nitrobenzène, les raies Brillouin restent plus faibles que la raie laser et l'on peut parler d'une excitation monochromatique. La photo 6 montre la raie stimulée du nitrobenzène. Si l'on admet $\Delta\nu$ spontanée $\sim 8\ \mathrm{cm}^{-1}$ la largeur de raie obtenue $\Delta\nu = 0{,}6\ \mathrm{cm}^{-1}$ est légèrement trop faible pour être expliquée par une amplification en un passage. Dans le cas du benzène, ce rétrécissement peut être encore plus marqué. La photo 5 montre la première raie Stokes du benzène. La largeur totale $0{,}6\ \mathrm{cm}^{-1}$ est celle qu'on attend pour un gain de e^{30}, par contre, les composantes de cette raie ont une largeur beaucoup plus faible. L'intervention d'une cavité optique dans laquelle serait placé le

liquide étudié pourrait expliquer cette photo. On va montrer au paragraphe suivant qu'on ne peut pas, dans nos expériences, mettre en évidence une telle cavité.

Ces expériences prouvent qu'il y a bien dans le benzène, le sulfure de carbone et le nitrobenzène un rétrécissement spectral de la raie Stokes stimulée par rapport à la raie spontanée. Ce rétrécissement correspond à un gain très élevé en accord avec les intensités Stokes mesurées et pour deux liquides au moins, le sulfure de carbone et le nitrobenzène à un fonctionnement sans cavité résonnante de grande surtension.

Si, comme on le verra plus loin, l'autofocalisation des faisceaux laser peut expliquer la cassure des courbes $I_R = f(I_L)$, la structure fine des raies Stokes est un phénomène qui reste à expliquer et sur lequel on reviendra au cours de notre étude sur l'hydrogène.

3.2.5. Importance du « feedback ». — Dans les premières expériences sur l'effet Raman stimulé, la cuve contenant le liquide était placée à l'intérieur de la cavité laser et il était tout naturel comme le fit Hellwarth ([4], [13]), de faire jouer un rôle aux miroirs de cette cavité. L'existence de cette cavité optique permet bien d'expliquer un seuil. En effet, dès que le gain Raman compense les pertes de la cavité, on doit assister à une croissance exponentielle de l'intensité Raman, pendant le temps durant lequel l'intensité laser maintient ce gain.

Outre l'existence d'un seuil, ce mécanisme doit se traduire par un retard de l'impulsion Raman par rapport à l'impulsion laser, le maximum de l'intensité Raman se situant sur le front arrière de l'impulsion laser pour une intensité laser telle que le gain à la fréquence Raman compense les pertes de la cavité. On peut supposer, comme l'avait proposé Bloembergen [33], que lorsque le liquide est à l'extérieur de la cavité optique, des réflexions parasites et la diffusion de la lumière suffisent à assurer un « feed back » efficace à la fréquence Raman. Dans ces nouvelles conditions le seuil devrait être inversement proportionnel à la surtension de la cavité optique et les gains donnés dans le tableau III laissent peu d'espoir de voir cette oscillation démarrer dans le cas de coefficient de réflexions faibles et pour les intensités laser utilisées.

On a mesuré le seuil pour différents liquides contenus dans une cuve de 16 cm de long, placée successivement dans la cavité laser et à l'extérieur de la cavité, dans les conditions de la figure 29 A et 29 B.

Sur la figure 29 A, la cuve, dont les fenêtres sont à l'incidence brewstérienne pour éviter toute réflexion, est isolée des miroirs du laser par les filtres F_1 qui laissent passer le faisceau laser, mais réfléchissent hors du liquide la lumière Raman qu'ils reçoivent. Le détecteur Raman est placé suffisamment

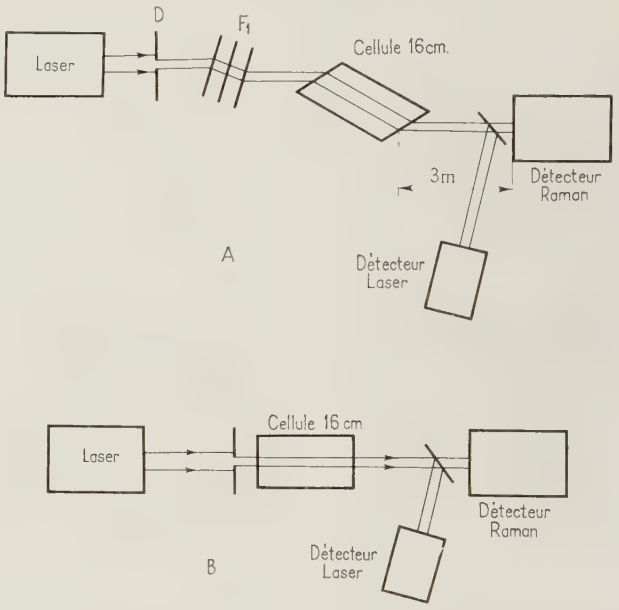


Fig. 29.

loin de la cuve (3 m), pour éviter tout renvoi de la lumière Raman pendant la durée de l'impulsion laser (20 ns). Dans ce montage, le liquide se trouve à l'extérieur de toute cavité optique, et le seul « feedback » possible est dû à la diffusion dans le liquide et sur les faces de la cuve. On peut l'estimer à 10^{-8} pour un angle solide de 10^{-4}srad, ce qui est négligeable. Sur la figure 29 B, les filtres F sont supprimés, le détecteur rapproché, les faces de la cuve presque perpendiculaires au faisceau aserl permettant d'imaginer une cavité optique de faible surtension. On a constaté que :

1° Le seuil est du même ordre de grandeur, que le liquide soit placé dans la cavité ou à l'extérieur dans les dispositions A ou B, alors qu'on devrait observer des variations de seuil considérables (de l'ordre de 10^8 entre le cas où la cuve est dans la cavité et le cas 1 A);

2° L'impulsion Raman coïncide dans le temps avec le maximum de l'impulsion laser même au seuil comme le montre la figure 30;

3° Le temps de montée de l'impulsion Raman est toujours très court, de l'ordre de la nanoseconde;

4° Les harmoniques successifs apparaissent ensemble au seuil.

On peut en conclure que l'émission Raman stimulée très intense qu'on a observée est un effet qui peut se produire en un parcours de la lumière Raman dans le liquide, sans l'aide d'une cavité.

On a également dit au chapitre 1 que le gain à la fréquence Stokes était le même, que la lumière soit circulairement ou linéairement polarisée; or le seuil

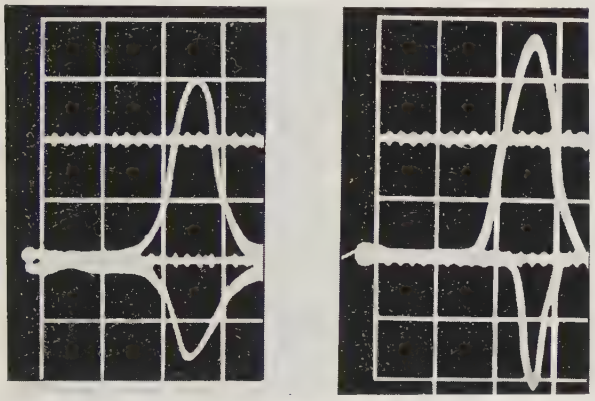


Fig. 30. — Évolution dans le temps de l'intensité laser incidente et de l'intensité Raman émise par une cuve de 20 cm de benzène dans la géométrie des figures 25 et 26. Le balayage est fait à 40 ns/cm sur un oscilloscope double trace Tektronic, type 555. (Ces résultats font partie de ceux qui ont permis d'obtenir les courbes de la figure 32.)

A gauche, la trace du haut donne l'intensité laser; la trace du bas, l'intensité Raman spontanée. La coïncidence dans le temps des deux signaux électroniques provenant de photomultiplicateurs différents est obtenue par des lignes coaxiales de longueurs ajustables.

A droite, l'intensité laser est un peu plus grande, l'intensité Raman stimulée a été atténuée 10^7 fois au moyen de verres gris. Elle coïncide avec le sommet de l'impulsion laser.

observé dépend de la polarisation de la lumière laser. Il est typiquement 1,5 fois plus élevé en polarisation circulaire, qu'en polarisation linéaire, ce qui exclut aussi l'intervention d'une cavité optique.

3.2.6. Importance de la structure de modes du faisceau laser. — Bloembergen et Shen [51] ont montré que la structure multimode du faisceau laser pouvait apporter un facteur corectif au gain prévu par la théorie classique de l'effet Raman stimulé. Un laser multimode permettrait, en effet, des gains supérieurs à ceux qu'on pourrait obtenir avec un laser monomode. La structure d'un faisceau laser classique est très complexe, parce qu'un grand nombre de modes existent en même temps avec des amplitudes et des phases complètement inconnues et il est impossible de calculer exactement l'intensité Raman stimulée produite dans un tel faisceau; par contre, la comparaison de l'émission produite par un laser monomode et un laser multimode peut nous fixer un ordre de grandeur des fluctuations présentes dans un faisceau laser ordinaire. On a donc mesuré le flux de lumière Raman émis par 20 cm de nitrobenzène, dans les conditions de l'expérience du paragraphe 3.2.3, en utilisant comme source d'excitation :

a. le laser multimode qui a donné les résultats des figures 26 et 27;

b. le laser monomode décrit au chapitre 2.

Les résultats obtenus sont portés sur la figure 31.

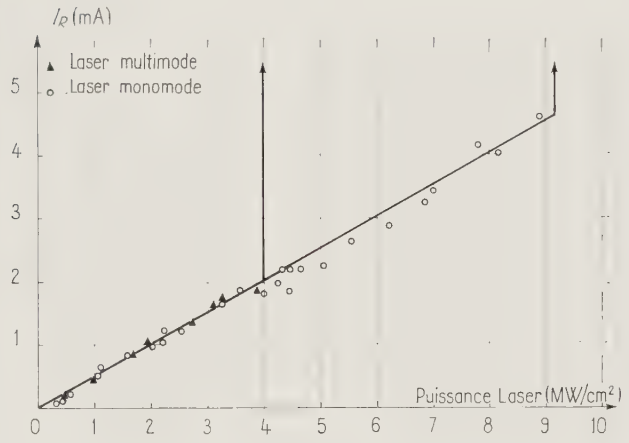


Fig. 31.

On constate sur cette figure que :

1° Dans les deux cas, l'intensité de la lumière Raman reste proportionnelle à l'intensité du faisceau laser jusqu'au seuil d'émission stimulé, ce qui est normal et confirme le faible gain attendu à la fréquence Stokes qui, d'après la formule (3.5), doit donner un accroissement de l'intensité Raman dû à l'effet stimulé de l'ordre de $\frac{G_{\max} I_L l}{4}$ qui vaut, au maximum, sur toute la largeur de la raie pour $I_L = 10$ MW/cm² et $l = 20$ cm,

$$\frac{G_{\max} l I_L}{4} = 20.10.1{,}7.10^{-3} = 9\,\%,$$

quantité non mesurable.

2° Le seuil est presque trois fois plus grand lorsqu'on utilise le laser monomode. Cette différence peut être interprétée en considérant que seul le laser monomode émet un faisceau de lumière, dont l'intensité varie lentement du centre au bord, alors que le laser multimode présente des surintensités locales.

3° Dans les deux cas, le seuil est caractérisé par l'apparition d'une très forte intensité de lumière Raman stimulée qu'on ne peut donc attribuer, ni à la présence d'une cavité, ni à la structure multimode du faisceau laser, ni enfin, à des valeurs anormales des paramètres Raman spontanés. Dans le nitrobenzène, comme dans d'autres liquides à forte constante de Kerr optique, une partie de ces résultats s'explique par l'autofocalisation des faisceaux laser.

3.2.7. Dépendance du seuil envers la longueur d'interaction. — L'étude de l'intensité Raman émise en fonction de la longueur d'interaction dans une géométrie identique à celle de la figure 25, fournit les résultats de la figure 32 pour le benzène. Des résultats analogues ont été obtenus dans le nitrobenzène, le sulfure de carbone et le toluène.

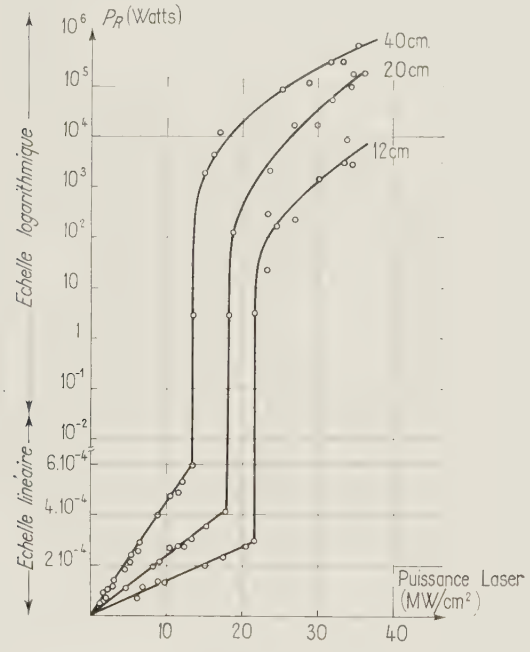


Fig. 32.

Si l'on admet que l'interaction se produit en un passage sans « feedback », comme les expériences précédentes le montrent, les résultats de cette figure suggèrent une nouvelle description de l'émission Raman stimulée dans ces liquides.

On peut définir plusieurs zones dans le liquide :

1° Dans une première partie, le faisceau laser ne produit que de la lumière Raman spontanée. Les ordres de grandeur des gains et des intensités du tableau prouvent qu'il est difficile de mettre en évidence un gain important dans cette région, sauf pour la cuve de 40 cm dans laquelle on devrait observer une courbure de $I_R = f(I_L)$ au-dessous du seuil, le terme $\frac{G l I_L}{4}$ valant alors 0,35. On reviendra sur ce point plus loin, car cette expérience est insuffisante pour décider s'il y a un gain dans cette région.

2° Dans une deuxième partie, dont l'épaisseur peut être très faible (quelques millimètres), on a une forte émission de lumière Raman stimulée.

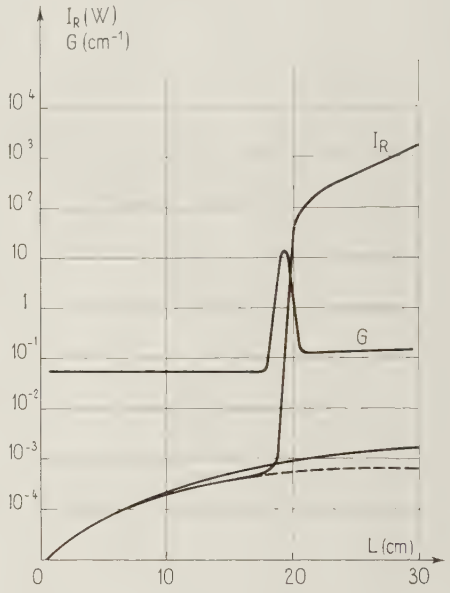


Fig. 33.

3° Dans la dernière partie de la cuve, l'accroissement d'intensité du faisceau Raman demeure faible, de l'ordre de grandeur du gain attendu pour les intensités laser correspondantes.

La figure 33 donne l'intensité Raman en fonction de la longueur d'interaction et le gain Raman correspondant obtenu en coupant les courbes de la figure 32 par la droite $I_L = 18$ MW/cm². Si l'on admet que la relation (1.7) entre gain et intensité laser est vérifiée, cette courbe implique qu'il existe dans le liquide une zone où l'intensité laser atteint quelques milliers de mégawatts par centimètre carré.

L'apparition de fortes intensités Raman permet de photographier directement le faisceau Raman en se servant de la lumière diffusée par effet Rayleigh dans le liquide et en utilisant des filtres arrêtant la lumière laser. La figure 34 montre deux photos obtenues avec du sulfure de carbone et du benzène. Sur la

première, on voit nettement apparaître des filaments de lumière Raman. La divergence de chacun de ces filaments permet de connaître le diamètre de la source qui les a émis et permet aussi de la situer dans le liquide.

Sur la deuxième photo, aucun filament n'est visible. On constate seulement une légère surintensité de la lumière diffusée aux deux extrémités de la

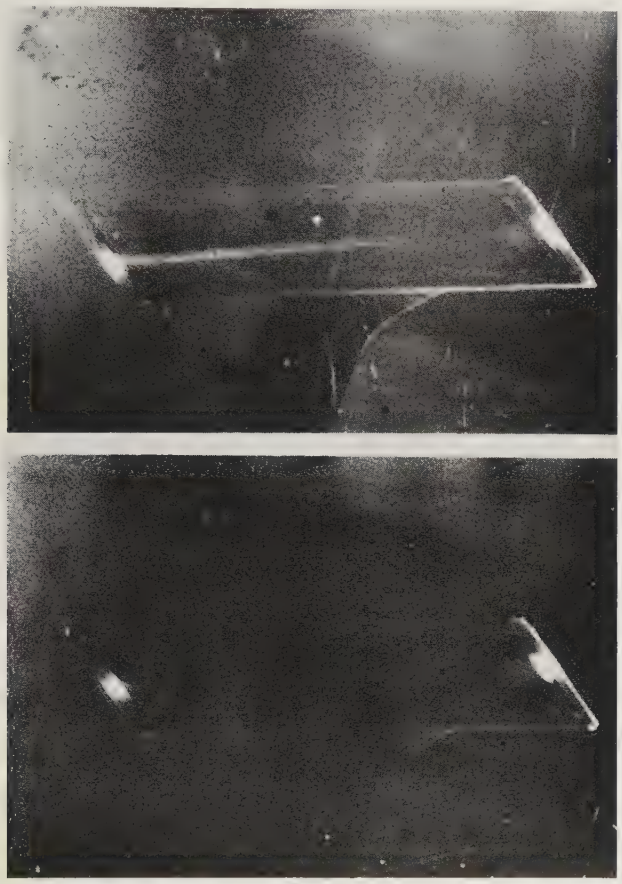


Fig. 34.

cuve, qu'on peut interpréter en disant que la lumière Raman est émise initialement vers le milieu de la cuve et amplifiée également vers l'avant et vers l'arrière.

3.2.8. Discussion. — L'ensemble de ces expériences a permis de mettre en évidence un comportement inattendu de l'émission Raman stimulée des liquides étudiés. La plus grande partie de ces résultats s'explique par l'autofocalisation de la lumière laser qu'on discutera au chapitre suivant. Ces expériences ne nous ont cependant pas encore permis de mesurer facilement les gains calculés au chapitre 1. On va maintenant utiliser des techniques différentes pour obtenir des valeurs de ces gains et les comparer aux valeurs spontanées.

3.3. **Mesures de gains à la fréquence Stokes.**

On a, dans les expériences suivantes, mesuré l'accroissement d'un signal de mesure à la fréquence Stokes en fonction de l'intensité laser. Le signal utilisé est produit par effet Raman stimulé dans une première cuve. Cette technique a l'avantage de fournir un signal de mesure intense qui donne des résultats faciles à interpréter pour trois raisons :

1° Stoïcheff [8] a montré que la raie stimulée se situait bien, comme prévu, au maximum de la raie spontanée. Nos expériences sur l'hydrogène, discutées au chapitre 5, ont confirmé cette observation.

2° On a montré que la raie Stokes stimulée était nettement plus étroite que la raie spontanée. On mesure donc directement dans nos expériences le gain au pic de la raie, tel qu'il est calculé au chapitre 1.

3° On a montré que l'émission stimulée intense se produisait dans le temps au maximum de l'intensité laser. Nos mesures donnent ainsi le gain au maximum de l'intensité laser incidente, quand cette intensité est stationnaire en fonction du temps, donc plus facile à connaître que sur le flanc d'une impulsion brève.

3.3.1. Amplification d'un signal Raman intense. — Notre dispositif expérimental est représenté sur la figure 35. Les miroirs M_1 et M_2 forment la cavité d'un laser déclenché contenant une cellule C_1 remplie du liquide à étudier. A cause des fortes intensités de lumière à l'intérieur de la cavité, ce laser est un générateur qui, outre l'onde laser à 6 943 Å, fournit une onde intense à la fréquence Stokes du milieu placé dans la cavité. Typiquement, on obtient quelques dizaines de mégawatts par centimètre carré à la fréquence laser et quelques centaines de kilowatts à la fréquence Stokes. Dans ces expériences déjà anciennes [61], le laser était déclenché par une cellule de Kerr. Lorsque le liquide étudié était le nitrobenzène, la présence de la cellule de Kerr remplie de ce corps évitait d'ajouter une cuve C_1. L'expérience pouvait également être faite avec du benzène à condition que la longueur de la cuve C_1 contenant le benzène, soit très supérieure à celle de la cellule de Kerr.

On avait par exemple :

$$l_{\text{Kerr}} = 10 \text{ cm},$$
$$l_{C_1} = 25 \text{ cm};$$

dans ces conditions, seule la lumière Raman stimulée Stokes du benzène était émise avec une intensité appréciable.

Un calorimètre W mesure chaque fois l'énergie contenue dans l'impulsion laser. La forme reproductible de ces impulsions permet de déduire la puissance du laser connaissant l'énergie reçue par W.

L_1L_2 est un doublet qui permet de réduire la section du faisceau, donc d'augmenter l'intensité de la lumière excitatrice au prix d'une multiplication par deux de la divergence.

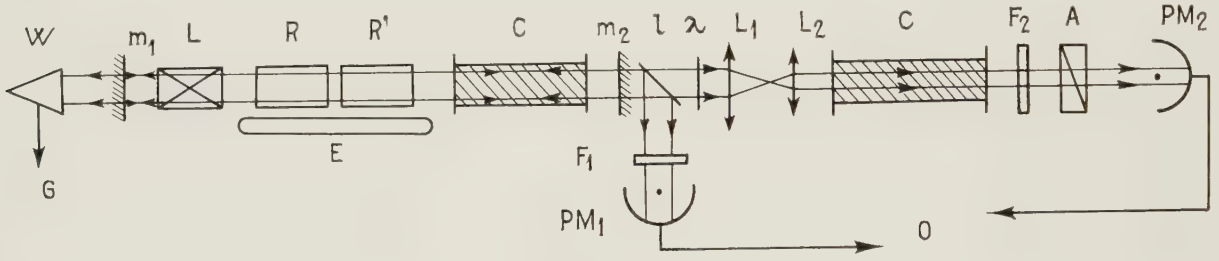


Fig. 35.

F_1 et F_2 sont des filtres qui permettent aux détecteurs PM_1 et PM_2 de mesurer l'intensité Raman à l'entrée et à la sortie de la cuve C_2 contenant le

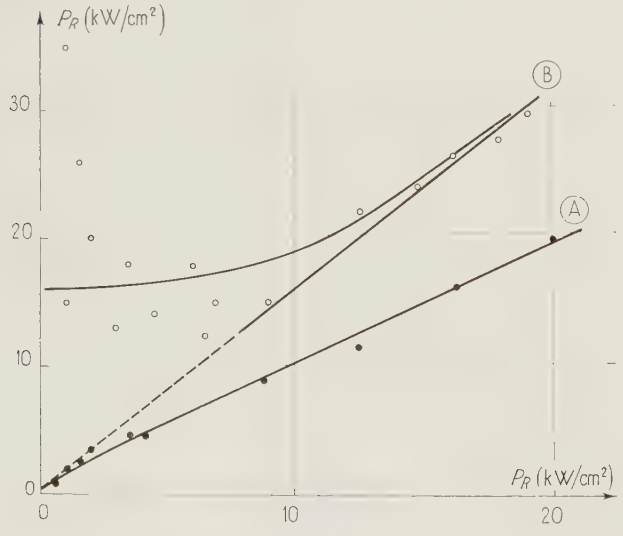


Fig. 36.

même liquide que C_1 et dans laquelle l'onde Raman est amplifiée en présence d'une onde laser.

Le polariseur A permet d'analyser l'état de polarisation de la lumière. Au sortir du laser, l'onde laser ν_L et l'onde Raman stimulée créée dans la cavité ν_S ont la même polarisation linéaire; la lame biréfringente λ est d'épaisseur telle que si cette direction est bissectrice de ses lignes neutres ν_L et ν_S en ressortent avec des polarisations orthogonales.

Pour établir l'existence d'un gain proportionnel à l'intensité laser, on doit montrer :

1° que l'accroissement relatif d'intensité est indépendant de l'intensité Raman incidente, tout au moins tant que cette intensité incidente reste grande, comparée à l'intensité spontanée émise à la même fréquence dans la cuve C_2;

2° que l'accroissement relatif d'intensité $\frac{dI_S}{I_S}$ est proportionnel à l'intensité laser;

3° que pour une vibration symétrique, donc une raie Raman faiblement dépolarisée, le gain est nul quand les polarisations des lumières laser et Raman sont orthogonales.

a. Expériences en fonction de I_S. — Dans ces expériences, on mesure les intensités Raman à l'entrée et à la sortie de la cuve C_2. La figure 36 présente les résultats typiques d'une telle expérience dans laquelle on travaille à intensité laser constante.

La courbe A qui sert à l'étalonnage des cellules de mesure PM_1 et PM_2, est obtenue lorsque la cellule C_2 n'est pas dans le faisceau.

La courbe B est obtenue lorsque C_2 remplie ici de nitrobenzène est placée dans le faisceau.

Pour les intensités de lumière Raman relativement élevées, les points alignés sur une droite passant par l'origine, nous permettent de calculer un gain par unité de longueur dans la cuve. C'est le gain porté sur la figure 38.

Lorsque I_S diminue, l'intensité de lumière Raman à la sortie de la cuve reste constante et est encore très grande lorsqu'aucune lumière Raman n'est injectée à l'entrée. C'est l'intensité Raman émise en un passage dans nos expériences du paragraphe 2.

Ces expériences montrent qu'il existe deux phénomènes qui se superposent; d'une part, l'émission Raman stimulée normale à laquelle correspond le faible gain donné par le rapport des pentes des cour-

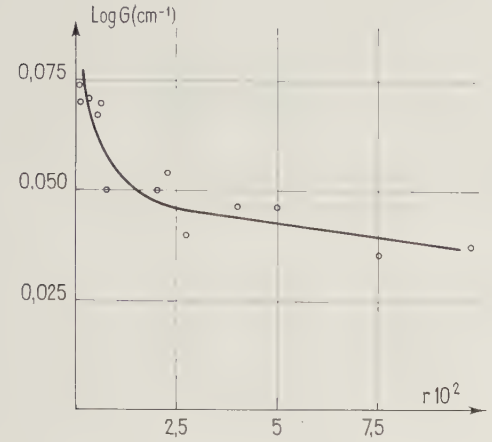


Fig. 37.

bes B et A et, d'autre part, l'émission Raman stimulée intense déjà observée au paragraphe 2 et qu'on masque ici à haut niveau en employant un signal de mesure nettement plus intense.

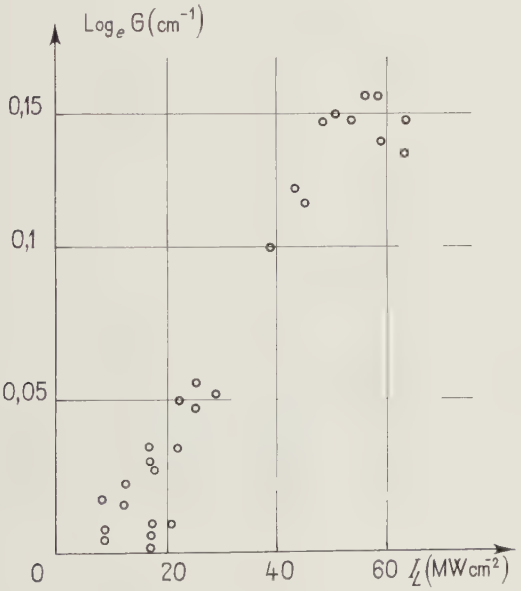


Fig. 38.

Dans les premières expériences ([10], [61]) on avait déduit des résultats de la figure 36 un gain par unité de longueur croissant lorsque l'intensité Raman incidente diminuait pour atteindre des valeurs de l'ordre de $4\ \mathrm{cm}^{-1}$ en l'absence de lumière Raman incidente.

La figure 37 montre la variation d'un tel gain en fonction du rapport $r = \frac{I_S}{I_L}$ à l'entrée de la cuve. Les résultats du paragraphe 2 obtenus depuis contredisent cette idée et montrent qu'il existe effectivement des gains encore plus grands, mais dans une faible partie de la cuve seulement, gains dus comme on le verra à l'autofocalisation du faisceau laser.

b. Expérience en fonction de I_L. — La figure 38 montre la variation du gain dans le nitrobenzène en fonction de l'intensité laser I_L. A l'entrée de C_2, I_S est de l'ordre de $10^{-3} I_L$. Malgré la dispersion des points, le gain semble proportionnel à I_L comme le prévoit la théorie. La pente de la droite moyenne qu'on peut faire passer par ces points, donne :

$$G = 2{,}6\ \mathrm{cm.MW}^{-1}.$$

Alors que les mesures de section efficace et la connaissance de la largeur de raie ont permis de calculer

$$G = 2{,}3\ \mathrm{cm.MW}^{-1},$$

l'accord entre théorie et expérience est donc très bon. Ce résultat a un autre avantage. On vient de prouver par cette méthode détournée que l'étalonnage du calorimètre utilisé est très correct et que le faisceau laser est assez homogène.

Une partie de ces résultats a été publiée en 1964 [61]. A l'époque, les points bas de la courbe étaient moins nombreux et leur position laissait un doute sur la dépendance linéaire du gain en fonction de I_L aux basses intensités. Des mesures supplémentaires qui correspondent aux points compris entre 0 et 20 $\mathrm{MW/cm^2}$, ont permis par la suite, de lever ce doute.

c. Expériences en fonction de la polarisation. — Quand on rend les directions de polarisation des lumières laser et Raman orthogonales au moyen de la lame biréfringente λ, il n'y a plus de gain mesurable dans le benzène et le nitrobenzène. Toutes les mesures des figures 36, 37, 38 ont donc été, faites avec ces directions parallèles.

d. Conclusion. — A condition d'utiliser un signal incident suffisamment fort, il est donc possible de faire une mesure de gain en fonction de l'intensité laser. Les gains observés sont alors en accord avec les gains théoriques.

Pour des signaux incidents plus faibles, la mesure est perturbée par le phénomène décrit au paragraphe 2.

3.3.2. Amplification de l'émission spontanée au centre de la raie Raman. — On a vu que l'apparition d'un seuil à des intensités laser relativement basses, ne permettait pas de mettre en évidence une courbure de $I_S = f(I_L)$ comme le laisse prévoir la figure 24.

Les mesures de gain dans cette région sont, d'autre part, difficiles, car les gains sont faibles et les résultats ne sont pas très reproductibles comme le montre la dispersion des points de la figure 37. On a, en collaboration avec F. Gires, repris des mesures de l'intensité spontanée émise par une cuve de benzène au-dessous du seuil d'émission stimulée, en utilisant un monochromateur. Cette technique permet de faire la mesure au centre de la raie où comme on l'a montré au paragraphe 1, le gain est plus grand que le gain moyen mesuré sur toute la raie.

Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 39. Le monochromateur et son optique d'entrée sont disposés de manière à observer la lumière émise dans un angle solide très faible et à se mettre dans les conditions de validité de la relation (3.2).

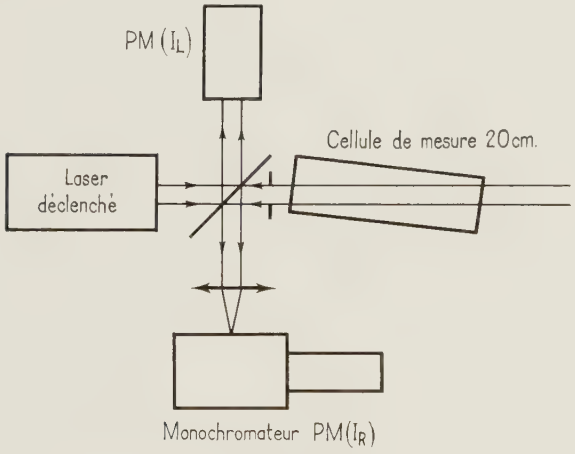


Fig. 39.

On a choisi le benzène, car c'est lui qui a le seuil le plus élevé et le plus grand gain. C'est donc sur lui qu'on a le maximum de chance de voir apparaître une courbure comme le laissent prévoir les chiffres du tableau III.

La figure 40 montre les résultats d'une expérience faite avec 20 cm de liquide. Le seuil d'émission intense se situe à 20 MW/cm² et est repéré par une flèche. Au-dessous du seuil, on peut définir à partir de la relation (3.2) un gain par unité de longueur qui vaut :

$$G = 4{,}5 \cdot 10^{-3}\ \text{cm} \cdot \text{MW}^{-1}$$

en assez bon accord avec le gain théorique :

$$G = 2{,}9 \cdot 10^{-3}\ \text{cm} \cdot \text{MW}^{-1}.$$

Si l'on extrapole ces résultats au cas d'une bande d'observation plus large que la raie Raman, on constate qu'on aurait dû observer une courbure sur la figure 26, ce que l'alignement des points expérimentaux ne laisse pas concevoir. Une explication possible serait qu'il existe en présence de gain au centre de la raie Raman une absorption sur les ailes de cette raie comme le laissent aussi supposer les

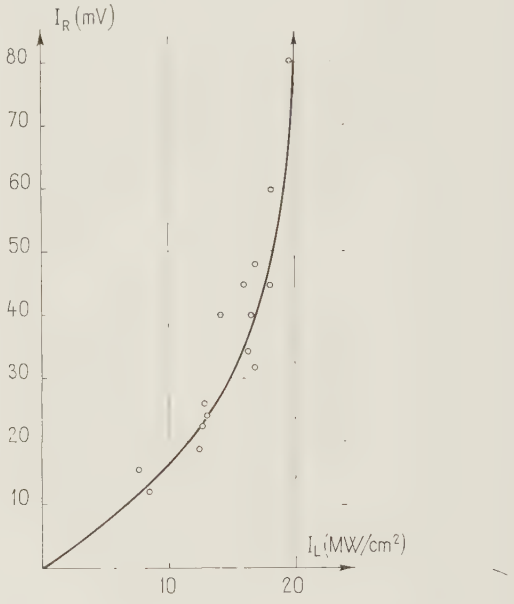


Fig. 40.

expériences de Dumartin, Oksengorn et Vodar [62]. L'interprétation d'un tel phénomène reste à trouver, et nos résultats expérimentaux sur le benzène ne sont pas encore suffisants pour en prouver l'existence.

On a déjà fait remarquer qu'en polarisation circulaire, le seuil d'émission stimulée dans les liquides comme le benzène, était plus élevé qu'en polarisation linéaire. On aurait pu mettre à profit cette particularité pour suivre encore plus longtemps la forme exponentielle de l'intensité Raman. L'interprétation des résultats aurait cependant été compliquée par la présence de la lame inclinée qui réfléchit différemment les deux polarisations de la lumière incidente. On pourrait contourner la difficulté en rendant la lumière laser circulaire au moyen d'une lame de quartz assez épaisse pour être $\frac{\lambda}{4}$ à 6 943 Å et à la longueur d'onde Stokes du benzène, 7 450 Å et placée entre la lame inclinée et la cuve.

4. L'AUTOFOCALISATION DES FAISCEAUX LASER.

4.1. Autofocalisation d'un faisceau de lumière intense.

Une partie des anomalies rencontrées dans le chapitre précédent a trouvé son explication dans le phénomène d'autofocalisation de la lumière laser prévue par Chiao, Garmire et Townes [63].

Quand on écrit les équations d'interaction des champs électromagnétiques avec un milieu optique, on considère en général, des ondes planes infinies, ce qui simplifie le problème.

Le faisceau laser a une section finie de rayon R et la distribution transversale d'énergie présente un maximum au centre du faisceau. Considérons alors un milieu dont l'indice de réfraction comporte un terme qui dépend du carré du champ électrique :

$$n = n_0 + n_2 E^2, \tag{4.1}$$

si bien que l'indice de réfraction est plus grand sur l'axe du faisceau que sur ses bords. Dans ces conditions, un rayon du faisceau se propageant parallèlement à l'axe à une distance r est infléchi vers l'axe du faisceau, avec un rayon de courbure donné par

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{n_0}\frac{\partial n}{\partial r} = \frac{n_2}{n_0}\left(\frac{\mathrm{d}^2|E_L|^2}{\mathrm{d}r^2}\right)_{r=0} r,$$

la dérivée seconde de l'intensité du faisceau laser étant de l'ordre de

$$\frac{|E_L|^2}{\left(\frac{R}{2}\right)^2} = \frac{4E_L^2}{R^2}.$$

On a ainsi un ordre de grandeur de la distance l_f à laquelle ce rayon coupe l'axe

$$l_f = (\rho r)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} R\left(\frac{n_0}{n_2 |E_L|^2}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{4.2}$$

On obtient une condition critique en écrivant que cette courbure des rayons sur les bords du faisceau compense l'effet de la diffraction :

$$\frac{1}{2} R\left(\frac{n_0}{n_2 |E_L|^2}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{(1{,}22\lambda)}; \tag{4.3}$$

on en déduit la puissance au seuil :

$$P\,(\text{seuil}) = \frac{c}{8\pi}\pi R^2 n_0 |E_L|^2 = \frac{(1{,}22\lambda)^2 c}{512 n_2}. \tag{4.4}$$

Ce modèle est évidemment très simplifié, mais il a l'intérêt de montrer que tout mécanisme introduisant une variation de l'indice proportionnelle à l'énergie contenue dans le faisceau permet en principe, à la lumière laser, si E_L est suffisant, de s'autofocaliser dans le milieu.

On lie facilement le terme n_2 à la susceptibilité non linéaire χ_{NL}. On a, en effet,

$$\varepsilon = \varepsilon_0\left(1 + \frac{4\pi\chi_{NL}E_L^2}{\varepsilon_0}\right).$$

Comme le terme non linéaire est petit devant 1 cette relation s'écrit :

$$n = n_0 + n_2 E^2 = \varepsilon^{\frac{1}{2}} = \varepsilon_0^{\frac{1}{2}}\left(1 + \frac{2\pi\chi_{NL}E_L^2}{\varepsilon_0}\right)$$

et donne :

$$n_2 = \frac{2\pi\chi_{NL}}{n_0}.$$

La solution complète du problème de l'autofocalisation consiste à résoudre les équations de Maxwell pour une onde se propageant dans un milieu dont l'indice de réfraction dépend de l'intensité suivant la relation (4.1). Bloembergen [64] a écrit les équations couplées pour un milieu dont la polarisation dépend du cube du champ électrique. Si l'on néglige la création du 3e harmonique l'équation de propagation se réduit à

$$\nabla^2 E_L + \varepsilon(\omega)\frac{\omega^2}{c^2}E_L = -\frac{4\pi\omega^2}{c^2}\chi_{NL}|E_L|^2 E_L \tag{4.5}$$

où le terme du second membre est très petit. On peut donc considérer une solution proche de la solution de l'équation sans second membre qui s'écrit pour une onde transversale :

$$E = \mathbf{e}\,A\exp(ikz),$$

où A est une constante et $k = \frac{n_0\omega}{c}$ et qui représente l'onde lumineuse incidente se propageant suivant z dans un milieu dont l'indice de réfraction ne dépendrait pas de E_L.

Considérons, en effet, la solution

$$E = \mathbf{e}.A(xyz)\exp i[hz + \varphi(xyz)]. \tag{4.6}$$

En remplaçant dans (4.5) et en supposant que l'onde garde un caractère purement transversal, ce qui n'est pas exactement réalisé, on obtient deux équations correspondant aux termes réels et imaginaires de (4.5) [65]. Même sous cette forme simplifiée on ne peut trouver une solution sans utiliser un calculateur électronique comme l'a fait Kelley [65]. Bloembergen [66] a cependant remarqué qu'il y a au moins un maximum d'intensité dans

le faisceau et qu'en ce point les équations se simplifient car les termes en $\frac{\partial A}{\partial x}$, $\frac{\partial A}{\partial y}$, $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$, $\frac{\partial \varphi}{\partial y}$ s'annulent. Les deux méthodes permettent de montrer que l'intensité sur l'axe croît comme

$$I_L(z) = I_{L_0} \frac{z_{foc}}{(z_{foc}^2 - z^2)^2},$$

où z_{foc} est donnée par (4.3).

Nous ne reproduisons par ces calculs qui ont pour seul avantage de préciser un peu la forme du faisceau avant le point d'autofocalisation et de montrer que jusqu'à une distance faible de ce point l'intensité moyenne dans le faisceau varie peu expliquant les seuils très brusques observés expérimentalement.

On voit ainsi apparaître un filament de lumière dont le diamètre est de l'ordre de λ et où l'intensité est extrêmement grande. De nombreux phénomènes peuvent se produire dans ce filament (effet Brillouin et Raman stimulé, par exemple) au détriment de l'énergie laser qui décroît. Au bout d'un certain temps, le filament disparaît. Il n'existe cependant pas de modèle assez précis pour discuter de la stabilité de ces filaments [67].

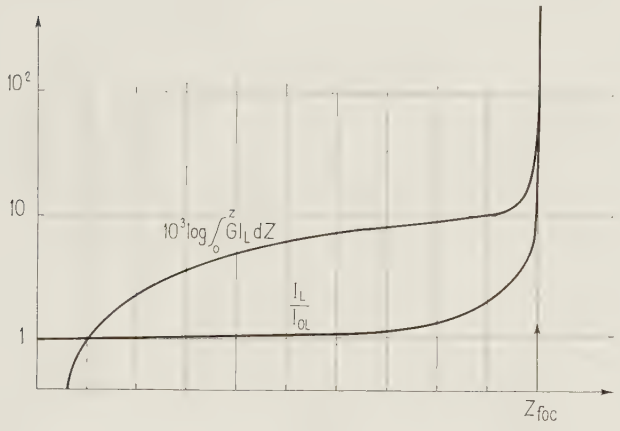


Fig. 41.

La figure 41 donne l'intensité de la lumière dans un filament, en fonction de la distance à la zone focale. On a également porté sur cette figure le gain Raman intégré $\int_0^l G I_L \, dl$.

On peut voir que, jusqu'à $\left(z_{foc} - \frac{z_{foc}}{50}\right)$ le gain intégré, reste faible. Il croît ensuite très vite, amenant la saturation du filament et sa disparition, la plus grande partie de l'énergie laser étant convertie en lumière Raman, dans le cas où ce phénomène est le plus favorisé [67].

Dans leur publication, Chiao, Garmire et Townes avaient proposé deux mécanismes capables de faire apparaître un terme n_2. L'un était l'électrostriction, l'autre l'orientation moléculaire. En fait, tous les mécanismes capables de diminuer l'énergie libre du système lumière + matière, quand on passe du faisceau normal au faisceau focalisé, seront aussi capables de produire l'autofocalisation.

4.2. Les mécanismes physiques introduisant un terme d'indice en E^2.

4.2.1. Électrostriction. — C'est le phénomène le plus général. Le coefficient n_2 est proportionnel à $\left(\frac{\partial \log n}{\partial \log \rho}\right)^2 \varkappa$, où n est l'indice, ρ la densité et $\varkappa$ la compressibilité; n_2 est de l'ordre de 10^{-12} u. é. s. pour les liquides comme le benzène. C'est un phénomène lent puisque le terme $n_2 E^2$ ne se manifeste que si les molécules ont le temps de se déplacer pour augmenter la densité du milieu dans la zone éclairée. Dans une expérience en faisceau parallèle où le diamètre du faisceau est de l'ordre du millimètre, cet effet est peu probable. Dans la zone focale d'une lentille convergente au contraire, il peut être prépondérant [68].

4.2.2. Orientation moléculaire. — Ce phénomène n'existe que pour les molécules anisotropes. Considérons le cas le plus simple de molécules n'ayant que deux polarisabilités principales notées $\alpha_{\parallel}$ et $\alpha_{\perp}$ comme le benzène par exemple. Un champ variable dans le temps induit dans ces molécules un dipôle en $|\alpha| E$ et un couple en E^2 apparaît indépendant du sens du champ. Ce couple tend à aligner les molécules dans la direction du champ accroissant l'indice du milieu pour cette polarisation. Ce phénomène limité par l'agitation thermique qui désoriente les molécules contribue en polarisation linéaire un terme :

$$n_2 \sim \frac{(\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel})^2}{kT}.$$

En polarisation circulaire les molécules ne s'orientent plus suivant la direction du champ, mais seulement dans le plan du champ et l'on a [69]

$$(n_2)_{\text{linéaire}} = 4\,(n_2)_{\text{circulaire}}.$$

L'énergie libre du système est donc plus grande en lumière circulaire qu'en lumière linéaire. Le système est instable et la lumière doit devenir elliptique dans les zones de focalisation.

4.2.3. La redistribution spatiale des molécules. — Ce mécanisme a été proposé récemment par Hellwarth [70]. Comme les autres mécanismes capables de produire une autofocalisation du faisceau laser, il permet de diminuer l'énergie libre du système lumière-matière. Dans le cas présent, Hellwarth remarque que la relation de Lorentz n'est vraie qu'en première approximation en champ fort et certaines dispositions relatives des molécules peuvent accroître l'indice de réfraction, donnant un terme en E^2. On peut calculer l'ordre de grandeur de ce terme qui sera proportionnel à l'indice n_0 du milieu et vaudra typiquement quelques 10^{-11} u. é. s.

4.2.4. Dispersion anormale due a l'effet Raman. — Lorsqu'un milieu est absorbant ou amplificateur autour de la fréquence ν_S, son indice subit une modification au voisinage de ν_S.

Si l'amplification est due à la présence d'une onde à la fréquence ν_L, cette modification sera proportionnelle à I_L.

On aura sensiblement

$$\Delta n = \frac{\beta \lambda_S}{4\pi} \qquad \text{pour} \quad \nu = \nu_S + \frac{\Delta\nu_S}{2},$$

où β est le gain en cm^{-1}.

Contrairement aux trois autres causes déjà citées, cet effet ne concerne qu'une zone étroite centrée sur ν_S : cette variation d'indice tend à concentrer la moitié haute fréquence de l'onde Stokes dans les régions de grands champs excitateurs. Il permet à l'onde Stokes de bénéficier du gain maximal introduit par les fluctuations de la lumière laser et peut expliquer un rétrécissement de la raie stimulée par rapport à celui que prévoit l'équation (3.6) accompagné d'un décalage vers les hautes fréquences.

Ce phénomène sera discuté plus à fond à propos de l'hydrogène.

4.3. Interprétation de nos résultats en terme d'autofocalisation.

Mayer et Gires [71] avaient les premiers mesuré l'orientation moléculaire induite dans quelques liquides par le faisceau d'un laser. C'est grâce aux mesures précises de Paillette [72] qu'on a pu comparer définitivement les seuils d'émission Raman stimulée aux constantes de Kerr induites et attribuer à cet effet l'autofocalisation du faisceau laser responsable de la forme émission Raman stimulée dans la plupart des liquides étudiés.

La présence de ces filaments a été vérifiée expérimentalement par Hauchecorne et Mayer [73], par Bloembergen et Lallemand [74], et par Shen et Shaham [75].

On a reporté dans le tableau V les seuils d'émission Raman stimulée qui avaient été mesurés dans différents liquides pris dans la même géométrie et rapportés au seuil du benzène et l'indice n_2 obtenu à partir des mesures de Paillette.

La dernière ligne montre que le produit $n_2 P_L$ est raisonnablement constant au seuil, comme le prévoit la relation (4.4) pour les liquides placés à gauche du benzène.

Pour l'acétone et le tétrachlorure de carbone, au contraire, qui sont deux liquides présentant un seuil lorsqu'ils sont excités en faisceau parallèle, l'orientation moléculaire n'est pas le mécanisme dominant, d'autant plus que CCl_4 molécule tétraédrique devrait présenter un n_2 nul. Il reste à montrer que dans ces deux liquides l'autofocalisation est responsable du seuil observé, ce que les expériences de Lallemand [83] ne semblent pas confirmer et à trouver le mécanisme responsable de l'autofocalisation.

Tableau V.

Substances.....	CS_2	$C_5H_5NO_2$.	C_6H_5COCl.	α-$C_{10}H_7Cl$.	$C_6H_5CH_3$.	C_6H_6.	C_3OH^6.	CCl_4.
$\frac{\partial n}{\partial E_0^2} \cdot 10^{13}$.....	110	79	79	78	29	12	2	1,6
$\frac{P_L^0}{n}$.....	0,12	0,25	0,3	0,32	0,6	1	6	30
$\frac{\partial E}{\partial E_0^2} P_L^0$.....	13	20	24	25	17	12	12	48

4.4. Discussion.

L'autofocalisation explique donc l'émission Raman stimulée de certains liquides, telle que nous l'avons décrite au chapitre 3.

La mise en évidence expérimentale des filaments de lumière montre, d'autre part, que la lumière Raman est émise dans des zones où l'intensité excitatrice atteint plusieurs milliers de mégawatts par centimètre carré, ce qui peut rendre compte d'autres anomalies comme le décalage angulaire par rapport à la direction prévue des anneaux de lumière anti-Stokes observé par Garmire [76]. Un certain nombre d'anomalies reste cependant sans explication [77].

On peut citer, par exemple :

1° Dans le nitrobenzène l'émission en principe interdite de 2° Stokes vers l'arrière;

2° Certaines raies Stokes sont beaucoup plus étroites que prévu, comme dans CCl_4 et C_6H_{12} [78];

3° La raie anti-Stokes est dix fois plus étroite que la raie Stokes dans le benzène [79], alors que leurs largeurs devraient être du même ordre de grandeur [80];

4° Au seuil, l'émission Stokes est souvent plus intense vers l'arrière ([81], [82]).

Toutes ces constatations nous ont poussé à étudier un milieu présentant un effet Raman spontané bien connu dans lequel les phénomènes d'autofocalisation envisagés ne devraient pas se produire et où l'on pourrait faire varier différents paramètres.

L'hydrogène a été choisi.

5. ÉMISSION RAMAN STIMULÉE DE L'HYDROGÈNE.

Les gaz, à des pressions inférieures à quelques centaines de kilogrammes par centimètre carré, ont un indice de réfraction voisin de 1. Les seuils d'autofocalisation dus à l'électrostriction et à la réorganisation moléculaire y sont donc beaucoup plus élevés que dans les liquides. Pour une excitation par un faisceau de lumière parallèle, l'électrostriction n'a, d'autre part, pas le temps de se produire. Les ondes de pression engendrées se propagent en effet transversalement avec la vitesse du son, aucune variation d'indice n'a le temps de se propager durant l'impulsion laser, en quelque 10^{-8} s. La biréfringence induite est enfin très faible dans les molécules actuellement connues, pour donner une émission Raman stimulée intense.

Parmi les gaz présentant une forte raie Raman, l'hydrogène est le plus simple et le mieux connu. Les raies Raman de vibration correspondant à différents sous-niveaux de rotation y sont bien séparées, ce qui facilite l'interprétation des résultats. Enfin, c'est de tous les gaz étudiés jusqu'à présent, celui qui, expérimentalement, demande la plus faible puissance laser incidente pour donner une forte émission Raman stimulée (seuil le plus bas [84]).

5.1. Paramètres de l'émission Raman spontanée de l'hydrogène.

5.1.1. Spectre Raman de l'hydrogène. — La molécule d'hydrogène a un degré de liberté de vibration et peut tourner sur elle-même. L'atome d'hydrogène étant le plus léger, la fréquence de rotation

$$\nu_{rot} = \frac{h}{4\pi^2 I}\sqrt{J(J+1)}$$

inversement proportionnelle au moment d'inertie y est très élevée et c'est dans cette molécule qu'on observe le plus fort couplage entre niveaux de rotation et de vibration. Au cause de ce couplage, les transitions vibrationnelles ont des énergies différentes suivant l'état de rotation de la molécule et l'on a autant de raies Raman de vibration que de niveaux rotationnels. Les transitions vibrationnelles représentées sur la figure 42 n'ont donc pas

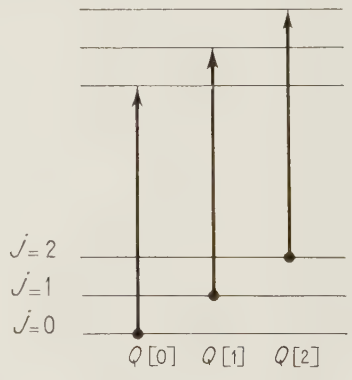


Fig. 42.

toutes la même fréquence. De même, les transitions rotationnelles ont des énergies différentes suivant l'état vibrationnel de la molécule. Pour l'hydrogène, l'énergie vibrationnelle 4 150 cm^{-1} est très grande devant kT à la température ordinaire et les niveaux vibrationnels sont vides. On ne tiendra donc pas compte de ce deuxième effet.

Dans une analyse au premier ordre, la fréquence de vibration ν_{vib} donnée par

$$\mu \frac{d^2 r}{dt^2} = -k(r_e)(r - r_e) = -\left[k(r_e) + \frac{\partial k}{\partial r}\Delta r_e\right](r - r_e)$$

est décalée par rapport à la fréquence initiale de

$$d\nu = \nu_{vib} \frac{\Delta r_e}{2k(r_e)} \frac{\partial k}{\partial r},$$

où $\frac{\partial k}{\partial r}\Delta r_e(r - r_e)$ est la variation de la force de rappel liée au déplacement du point d'équilibre de la vibration lorsque la molécule tourne sur elle-même. Ce déplacement est inversement proportionnel à I, moment d'inertie de la molécule.

Cette remarque est importante, car chaque raie Raman présente une certaine largeur $\Delta\nu_S$, due à différentes causes, qui seront analysées plus loin, dans le cas de l'hydrogène. Lorsque cette largeur de raie est de l'ordre de grandeur de la séparation entre les différentes raies de vibrations, la raie Raman est composite et difficile à analyser. En particulier, la largeur de raie croissant avec la pression du gaz, la raie Raman évolue depuis les basses pressions où l'on peut observer les différentes composantes rotationnelles jusqu'aux hautes pressions où ces raies se réuniront en une raie unique, c'est le cas de l'azote par exemple. Dans l'hydrogène $\Delta\nu_S \sim 0{,}02$ à $0{,}2$ cm^{-1} aux pressions utilisées, alors que $d\nu$ est de l'ordre de quelques cm^{-1}. Les raies Raman sont alors bien séparées et l'analyse des résultats en est grandement facilitée.

La figure 43 donne la forme du spectre Raman de vibration de l'hydrogène sous pression obtenu par May et coll. [85].

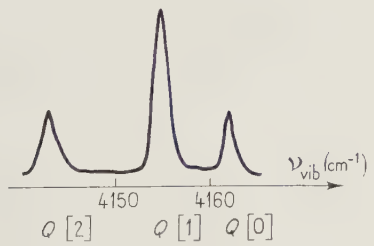


Fig. 43.

La fréquence de vibration de la transition la plus intense $Q[1]$ est 4 155,2 cm^{-1} à la pression atmosphérique et à 20°C [86]. Les intensités de ces différentes raies sont proportionnelles aux populations des niveaux rotationnels données par

$$N_J \propto N(2J+1)\, e^{-BJ(J+1)\frac{hc}{kT}},$$

avec $B = 60$ cm^{-1} et $Bhc/kT = 0{,}25$, pour $T = 300°$ K. On trouve alors

$$N_1 = 1{,}9 N_0, \qquad N_2 = 1{,}1 N_0, \qquad N_3 = \frac{N_0}{3},$$

où N_0 est la population de l'état fondamental.

Le spectre rotationnel pur est aussi bien connu [86]. De nouveau, le faible moment d'inertie de la molécule de H_2 implique une forte anharmonicité et l'énergie de l'état J

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

s'écrit habituellement

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) - \frac{h^4}{32\pi^4 \mu^2 r_e^6 k} J^2 (J+1)^2.$$

Ces caractéristiques ne seront pas discutées plus avant car la transition $Q[1]$ n'a été étudiée que pour des raisons qui seront exposées plus loin.

5.1.2. Polarisabilité de la molécule H_2. — La molécule d'hydrogène est la seule qui soit suffisamment simple pour qu'un calcul de polarisabilité puisse être poursuivi jusqu'au bout. Plusieurs groupes ont successivement fait les calculs avec un raffinement croissant [87].

Plusieurs déterminations expérimentales ont également été faites, soit en comparant les intensités Rayleigh et Raman [88], soit en mesurant l'absorption infrarouge induite par un champ électrique statique [89], ou lentement variable [90].

La détermination de la section efficace de diffusion Raman par comparaison directe des intensités incidente et diffusée n'avait jamais été faite jusqu'à présent, à cause de la très faible quantité de lumière diffusée; elle a été mesurée [91] par la méthode décrite au chapitre 3.

La valeur trouvée correspond à toutes les transitions $Q[0]$, $Q[1]$, etc., car la lumière reçue était mesurée dans une bande de largeur 100 cm^{-1} environ, et est en bon accord avec les autres valeurs expérimentales.

Toutes ces valeurs sont données dans le tableau VI.

La molécule d'hydrogène ayant une symétrie de révolution, on doit en fait, connaître $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial R}\right)_\perp$ et $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial R}\right)_\parallel$.

Ces valeurs sont peu différentes. Ishiguro donne les valeurs :

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial R}\right)_\parallel = 1{,}86 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2,$$

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial R}\right)_\perp = 1{,}31 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2.$$

Tableau VI.

Auteurs.	$\alpha_\perp$ (cm^3).	$\alpha_\parallel$ (cm^3).	α (cm^3).	$(0 \mid \alpha \mid 1)$ (cm^3).
Bell and Long [87].....	$0,66.10^{-24}$	$0,83.10^{-24}$	$0,72.10^{-24}$	$0,128.10^{-24}$
Ishiguro et col. [87].....	$0,659.10^{-24}$	$0,906.10^{-24}$	$0,741.10^{-24}$	$0,139.10^{-24}$
Stansbury et col. [88].....	–	–	–	$0,11.10^{-24}$
Terhune et Peters [90].....	–	–	–	$0,09.10^{-24}$
Bret et Denariez [91].....	–	–	–	$0,1.10^{-24}$

On sait, en effet, que la molécule d'hydrogène est peu allongée.

La variation de polarisabilité liée à la rotation de la molécule est, elle, de l'ordre de grandeur de $(\alpha_\parallel - \alpha_\perp)$ et est beaucoup plus grande que $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial R}\right)_{0\to 1}$.

Les gains en effet Raman stimulé sont de la forme

$$G = k\,\omega_S^3 \left(\frac{\partial\alpha}{\partial R}\right)^2 (N_i - N_j).$$

Pour la raie de vibration $Q[1]$, $N_0 \gg N_j$.

Pour une raie de rotation, $N_j \sim N_{j+1}$ et à la température ordinaire, $(N_i - N_j) \ll N$.

Bien que $(\alpha_\parallel - \alpha_\perp) > \left(\frac{\partial\alpha}{\partial R}\right)_{0\to 1}$ le gain est nettement plus faible pour les raies de rotation. C'est la raison pour laquelle notre étude faite à la température ordinaire, ne concerne que la raie $Q[1]$ [92].

On peut, en utilisant la formule (1.10) et les valeurs du tableau I, calculer le gain Raman au centre de cette raie. On trouve

$$G = 1,5.10^{-3}\ \text{cm.MW}^{-1}.$$

A basse pression les fréquences Raman observées sont celles qui caractérisent la molécule libre. Dès que la pression augmente, les collisions entre molécules entraînent un changement de ces fréquences, qui a deux causes principales :

1° Les forces de dispersion;

2° Les forces répulsives à courte distance.

Pour la raie $Q[1]$ qui nous intéresse ici et dans la région des pressions où nous avons travaillé, on observe un décalage vers les basses fréquences de vibration, proportionnel à la pression et qui à la température ordinaire vaut :

$$\Delta\nu_S = 1,3.10^{-3}\ \text{cm}^{-1}/\text{Amagat}.$$

Cette valeur a été obtenue en émission spontanée par May et coll. [85]. Une valeur identique a été obtenue en comparant l'émission Raman stimulée de deux cuves à des pressions différentes excitées par le même laser. Ces expériences faites en collaboration avec Lallemand et Simova ne seront pas discutées ici [93].

5.1.3. Largeur de la raie Raman $Q[1]$. — A basse pression, la largeur de la raie Raman est due à l'effet Doppler.

Considérons le cas le plus simple de deux ondes laser et Raman se propageant dans le même sens ou en sens inverse. En un point X, une molécule immobile verrait un champ

$$E_L \sin\left[2\pi\left(\nu_L t - \frac{x}{\lambda_L} + \varphi_L\right)\right] + E_S \sin\left[2\pi\left(\nu_S t \pm \frac{x}{\lambda_S}\right) + \varphi_S\right].$$

Si la molécule se déplace, la phase relative de la vibration, par rapport au champ, est donnée par

$$\Delta\varphi = 2\pi \frac{x}{c}(\nu_L \pm \nu_S),$$

l'interaction est positive tant que

$$\Delta\varphi \leq \pi$$

et dure un temps Δt, tel que

$$\frac{2v_x \Delta t}{c}(\nu_L \pm \nu_S) = 1,$$

donc

$$\Delta\nu_{\text{Doppler}} \sim \frac{2v_x}{c}(\nu_L \pm \nu_S).$$

En intégrant sur toutes les vitesses, et en supposant une distribution maxwellienne des vitesses, on obtient deux largeurs de raie Doppler :

$$\Delta\nu_{\text{Doppler}} = \exp\left[-\frac{mc^2}{2kT(\nu_L \pm \nu_S)^2}\right].$$

Dans le cas de l'hydrogène à la température ordinaire, on a

$$\Delta\nu_{\text{Doppler avant}} = 0{,}03 \text{ cm}^{-1},$$
$$\Delta\nu_{\text{Doppler arrière}} = 0{,}2 \text{ cm}^{-1}.$$

Le calcul de la largeur de raie dans le cas général où les lumières laser et Raman ont des directions quelconques, est très complexe et les intégrales n'ont pas de solutions analytiques simples. Dans la géométrie d'excitation utilisée où la zone d'interaction est longue, seules les ondes Raman de directions de propagation parallèles au faisceau laser ont de l'importance et notre calcul est suffisant.

Lorsque la pression augmente, le nombre des collisions avec des molécules voisines croît, et l'évolution de la largeur de raie dépend de l'effet de ces collisions sur l'émission Raman de la molécule [94].

a. Effet des collisions élastiques. — Ces collisions changent peu la phase de la vibration moléculaire, elles sont sans effet sur le couplage entre le champ électromagnétique et la molécule, par contre elles changent la direction dans laquelle se déplace la molécule et si elles sont assez nombreuses, la molécule au lieu de se déplacer d'une distance $v\Delta t$ en un temps Δt se déplace en moyenne d'une distance $\frac{v}{N_0}\sqrt{N_0 \Delta t} = v\sqrt{\frac{\Delta t}{N_0}}$, où N_0 est le nombre de collisions élastiques subies par unité de temps. Elle pourra rester couplée pendant un temps plus long avec les champs, la phase variant maintenant comme $\sqrt{t}$ au lieu de varier comme t. Il en résulte un rétrécissement apparent de raie, prévu par Dicke dans le cas des atomes en train de rayonner, inversement proportionnel à N_0 nombre de collisions élastiques par unité de temps, donc à la pression [95].

Cet effet commence à se manifester pour une pression telle que, durant le temps d'interaction fixé par l'effet Doppler, il se produise en moyenne une collision élastique. Cette pression sera évidemment plus grande pour une observation de l'émission Raman vers l'arrière que vers l'avant, dans le rapport des largeurs de raies Doppler. La connaissance du libre parcours moyen dans l'hydrogène [96] permet de connaître cette pression et de tracer les courbes donnant la largeur de raie en fonction de la pression (*fig.* 44). Aux hautes pressions le petit déphasage lié à chaque collision interviendra cependant pour élargir la raie et finira par entraîner un élargissement proportionnel à la pression.

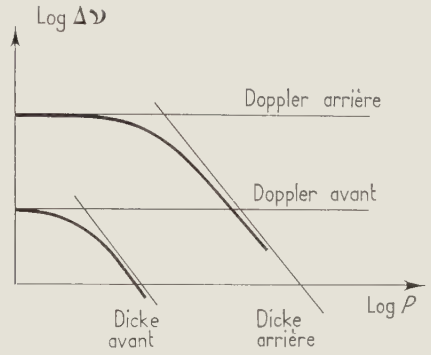


Fig. 44.

b. Effet des collisions inélastiques. — A la température ordinaire, on a $kT \sim 200$ cm^{-1} ; la probabilité de désexcitation d'une molécule d'hydrogène vibrationnellement excitée est faible, car $\Delta\nu_{\text{vib}} = 4\,200$ cm^{-1}.

Ducuing et coll. [97] ont mesuré un temps de vie de l'état excité de l'ordre de $10^{-3}/P$ seconde, où P est donné en kilogrammes par centimètre carré. Par contre, l'énergie de rotation $\Delta\nu_{\text{rot}} = 600$ cm^{-1} est plus faible et des transitions entre sous-niveaux de rotations sont possibles. A cause de la séparation en fréquences des différentes raies de vibration, une telle transition correspond à un arrêt du transfert d'énergie par la molécule du champ incident au champ Raman. C'est une cause d'élargissement homogène de la raie Raman, son effet est proportionnel à la pression.

On n'a pas jusqu'à présent précisé l'importance relative des collisions légèrement déphasantes et des transitions entre sous niveaux de rotation dans l'élargissement des raies de l'hydrogène à haute pression bien que Van Kranendong [94] laisse supposer que le second mécanisme soit prépondérant.

Cet élargissement a été mesuré en émission Raman spontanée à haute pression par May et coll. [98]. La résolution de leurs appareils ne leur permettait pas de faire la mesure en dessous de 100 Amagats.

Si toutes les collisions entre molécules d'hydrogène étaient inélastiques, il n'y aurait pas de rétrécissement de la raie Doppler lorsque la pression augmente. Si, au contraire, quelques-unes d'entre elles seulement sont inélastiques, on observe trois zones différentes schématisées sur la figure 45. La discussion précédente permet de remarquer que la pression P_A au point A est telle qu'il se produit en moyenne une collision élastique durant le temps $\frac{1}{\Delta\nu_{\text{Doppler}}}$.

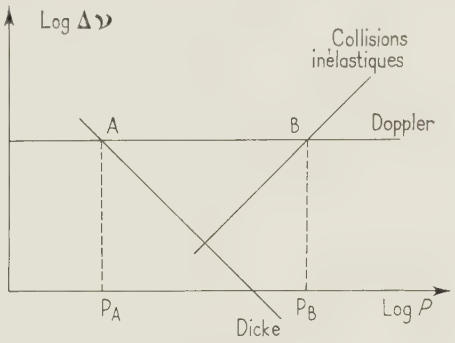


Fig. 45.

La pression P_B au point B est telle qu'il se produit en moyenne une collision inélastique ou un déphasage total de π durant le temps $\Delta\nu_{\text{Doppler}}$.

Le rapport $\frac{P_A}{P_B}$ fixe donc la proportion de collisions inélastiques. La courbe de la figure 46 donne

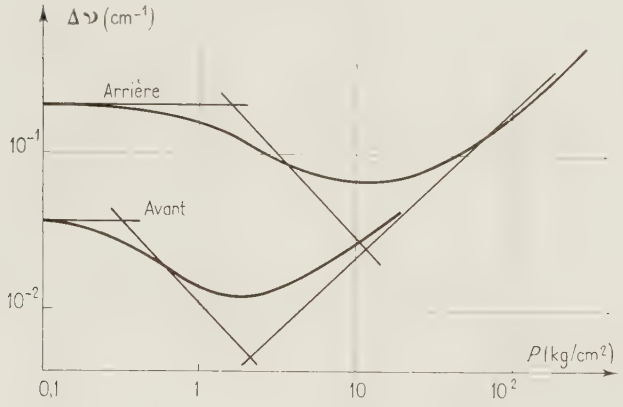


Fig. 46.

la largeur de raie $\Delta\nu_S$ de la raie Q [1] en fonction de la pression. Les résultats de May [98] ne fournissent que des renseignements sur la partie haute pression et ne permettent pas de mettre en évidence le rétrécissement dû aux collisions élastiques.

A haute pression, on a une forme lorentzienne :

$$I(\omega-\omega_S)=\frac{\frac{1}{\tau_S}}{(\omega-\omega_S)^2+\left(\frac{1}{\tau_S}\right)^2},$$

alors que la raie Doppler est de la forme :

$$I(\omega-\omega_S)=\exp-\left[\frac{mc^2}{2kT\omega_S^2}(\omega-\omega_S)^2\right].$$

On peut connaître plus exactement la forme de la raie composite en supposant que chaque composante de la raie de collision est élargie par l'effet Doppler. Le produit de convolution :

$$I(\omega-\omega_S)=\int\frac{\frac{1}{\tau_S}}{(\omega-\omega_S-\xi)^2+\left(\frac{1}{\tau_S}\right)^2}\left[\exp-\frac{mc^2}{2kT\omega_S^2}\xi^2\right]d\xi$$

une fois intégré donne

$$\tau_S=\frac{e^b}{\beta}\int_0^1 u^{-\left(1-\frac{a}{\beta}\right)}e^{-bu}\,du,$$

avec

$$a=\alpha P+\beta b,$$

$$b=\frac{D}{\beta}\left(\frac{2\pi}{\lambda_S}\right)^2,$$

$$\beta=\frac{kT}{mD},$$

où D, constante de diffusion; λ_S longueur d'onde, Raman et α, élargissement dû à la pression sont connus.

La largeur de raie de la transition Q [1] en fonction de la pression a été mesurée en collaboration avec Lallemand et Simova [93]. La technique utilisée qui a donné des résultats en accord avec les calculs ne sera ni décrite ni discutée ici.

5.2. Gains à la fréquence Stokes.

On a déjà donné l'ordre de grandeur du gain en effet Raman stimulé.

Ce gain dépend toutes choses égales par ailleurs du rapport $\frac{N}{\Delta\nu_S}$. La discussion précédente permet alors de connaître avec plus de précision ce gain en fonction de la pression (*fig.* 47).

Remarquons que ce calcul suppose la raie laser excitatrice très fine : $\Delta\nu_L \ll \Delta\nu_S$. ce qui, à basse pression, n'est réalisé que pour un laser monomode en fréquence.

Les gains espérés pour d'autres largeurs de raie laser ont été tracés sur la même figure.

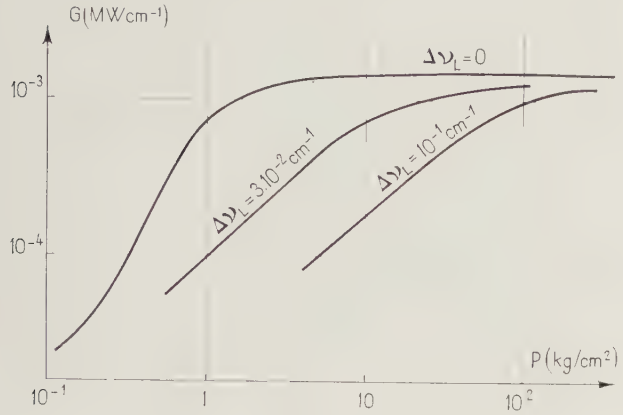


Fig. 47.

5.3. **Étude expérimentale de l'émission Raman stimulée de l'hydrogène sur la raie Q** [1].

On a dans la présente étude mesuré l'émission Raman d'une cuve d'hydrogène à pression variable, en fonction de l'intensité laser incidente dans différentes géométries. Ces expériences ont été faites en collaboration avec Marguerite Denariez à la CSF et avec Alan Pine à Harvard.

5.3.1. Excitation en faisceau parallèle par un laser multimode en fréquence. — Le montage est similaire à celui de la figure 24 du chapitre 3 utilisé pour tous les liquides. Le laser émet une seule impulsion de durée 15 ns, comportant trois à quatre modes consécutifs séparés par 300 MHz, on a alors $\Delta\nu_L = 0{,}03$ cm^{-1}, ce qui n'est pas négligeable devant la largeur de la raie Raman $\Delta\nu_S$ de l'hydrogène. Les gains à utiliser pour chaque pression peuvent être déduits des courbes de la figure 47.

Nos résultats expérimentaux sont donnés sur la figure 48 pour une cuve de 80 cm d'hydrogène.

a. Contrairement aux liquides, on a une croissance exponentielle de l'intensité Raman. De la pente moyenne de ces courbes, on peut déduire un gain qui vaut au point A (*fig.* 47) :

$$G = 18.10^{-3} \text{ cm.MW}^{-1},$$

ce qui est dix fois trop grand. Si l'on se place au contraire vers le bas des courbes, la pente fournit un gain

$$G = 3.10^{-3} \text{ cm.MW}^{-1}$$

qui, à un facteur 2 près, est en accord avec les gains calculés.

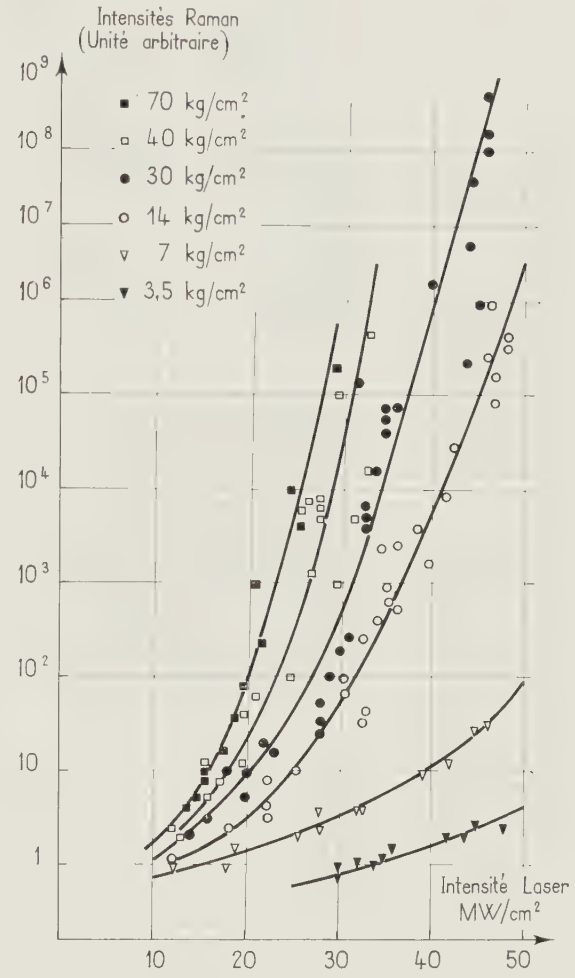


Fig. 48.

Les inhomogénéités du faisceau laser peuvent expliquer cette différence. Il est en effet, très possible que l'intensité, dans une partie du faisceau, soit environ deux fois la valeur moyenne.

b. A chaque pression, la connaissance de $\Delta\nu_L \bigstar \Delta\nu_S$ permet de comparer l'évolution du gain avec la pression avec l'évolution prévue par la figure 46. Au facteur 2 près, ces valeurs sont en bon accord avec celles qu'on obtient pour des intensités laser inférieures à 25 MW/cm².

c. Même pour des gains en un parcours relativement élevés, il n'y a pas d'oscillation due à des réflexions ou à des diffusions parasites. On n'observe pas de cassure sur les courbes $I_R = f(I_L)$.

d. Ces courbes sont formées de deux exponentielles de pentes différentes. Une interprétation simple serait que la lumière Raman émise vers l'arrière et atténuée, est réfléchie par le laser, puis réamplifiée. Dans ces conditions, l'intensité observée serait donnée par :

$$I_S = I_{\text{spontanée}}\left(e^{GlI_L} + A^2\, e^{2GlI_L}\right),$$

où A est l'atténuation entre la cellule haute pression et le miroir équivalent du laser.

Cependant l'interposition d'absorbants entre le laser et la cuve a montré que le phénomène persistait et devait avoir une autre interprétation. D'autre part, le changement de pente de l'exponentielle serait 2 et non 6, comme on l'observe ici.

e. Une étude spectroscopique de la lumière Raman stimulée peut apporter d'autres informations. La continuité de ces courbes montre qu'on ne peut pas attendre un grand rétrécissement de raie

$$\Delta\nu_{\text{stimulée}} = 0{,}25\, \Delta\nu_{\text{spontanée}}$$

puisqu'il y a seulement gain en un parcours sans intervention d'une cavité résonnante.

Pour $P = 100$ kg/cm^2

$$\Delta\nu_S = 0{,}2 \text{ cm}^{-1}, \qquad \text{donc} \quad \Delta\nu_{\text{stimulée}} = 0{,}04 \text{ cm}^{-1}.$$

Lorsqu'il n'y a pas d'absorbant à la fréquence Raman entre le laser et la cuve haute pression on observe vers l'avant une série de raies Stokes, de largeur 0,005 cm^{-1}, séparées par 0,01 cm^{-1}, distance entre les modes successifs de la cavité laser.

Là encore, on peut imaginer que la lumière Stokes émise vers l'arrière est réfléchie par la cavité laser qui se comporte comme un filtre transparent entre ses fréquences de résonance, puis réamplifiée par la cuve. Effectivement, l'interposition d'un très fort absorbant ($T = 10^{-8}$ à la fréquence Raman) entre le laser et la cuve, fait disparaître la structure de la raie Raman qui prend une largeur de raie $\Delta\nu_{\text{stimulée}} = 0{,}02$ cm^{-1} pour $B = 80$ kg/cm^2. Par contre, une observation de la lumière Raman émise vers l'arrière, dans les mêmes conditions, montre la structure fine observée précédemment. On doit donc en conclure que la répartition en fréquence de l'émission Raman n'est pas la même vers l'avant et vers l'arrière et qu'une observation superficielle de l'émission vers l'avant montre la somme de ces deux émissions, la lumière émise vers l'arrière étant réfléchie par le laser qui n'introduit apparemment pas de sélection en fréquence supplémentaire, puis réamplifiée dans la cuve.

Cette observation est à rapprocher d'une observation faite par Minck et coll. [99]. Dans leur expérience le laser excitateur comportait deux modes séparés par 300 MHz et d'égales intensités. L'amplitude de la lumière laser incidente était alors modulée à 100 % à 300 MHz. La lumière Stokes émise vers l'avant suivait la forme des impulsions de lumière laser, alors que la lumière Stokes émise vers l'arrière, était formée d'impulsions extrêmement brèves $\Delta t < 0{,}5$ ns, répétées à la fréquence de modulation du laser.

Une seule de ces impulsions a un spectre large $\Delta\nu \sim 0{,}03$ cm^{-1} et continu. Si ces impulsions sont indépendantes, c'est-à-dire si ce n'est pas la même porteuse Raman qui est modulée au cours du temps, leur répétition périodique donnera un signal de même spectre.

Si, au contraire, elles sont corrélées, le spectre résultant sera formé par des composantes fines, distantes de 300 MHz et comprises dans le spectre large de l'impulsion unique (composante de Fourier dans la transformée de Fourier).

Notre observation d'un spectre discret vers l'arrière peut laisser penser qu'il y a corrélation entre ces différentes impulsions. Compte tenu de la largeur de raie Raman qui impose un temps de corrélation très court, cette observation est difficile à expliquer. Il est donc intéressant d'analyser l'émission Raman stimulée produite par un laser très monochromatique.

5.3.2. Excitation en faisceau parallèle par un laser monomode en fréquence. — Dans ces conditions, l'émission Raman est très monochromatique $\Delta\nu_{\text{stimulée}} = 0{,}01$ cm^{-1} quelle que soit la pression. La figure 49 montre les résultats obtenus à différentes pressions. L'intensité Raman mesurée en fonction de l'intensité laser incidente est, d'autre part, complètement différente.

La figure 50 montre les résultats obtenus dans la même géométrie que ceux de la figure 48.

On observe un seuil d'intensité laser au-dessus duquel l'intensité Raman devient très grande et est rapidement limitée par la saturation du faisceau laser. Ce comportement est comparable à celui de tous liquides étudiés dans le chapitre 3.

L'apparition d'un seuil nous porte à chercher une autofocalisation du faisceau laser. Des expériences faites par Mayer d'une part, par Lallemand et

Simova d'autre part, ne paraissent pas confirmer cette hypothèse ([100], [101]).

On doit remarquer que dans une situation différente, Minck et coll. ont obtenu des résultats analogues [102] à ceux de la figure 50. Dans leur expérience, le laser n'était pas monomode en fréquence, il semble donc que la répartition spatiale de la lumière joue un grand rôle.

Si l'on admet que I_L^* est petit devant $\tilde{I}_L$, il faut attendre des rapports $\frac{S}{s}$ de l'ordre de 100, ce qui dans un faisceau de 0,25 cm² de section, laisse une longueur d'interaction effective de l'ordre de 80 cm. La divergence des faisceaux laser utilisée est telle que le nombre de modes spatiaux du faisceau est de l'ordre de 10^3.

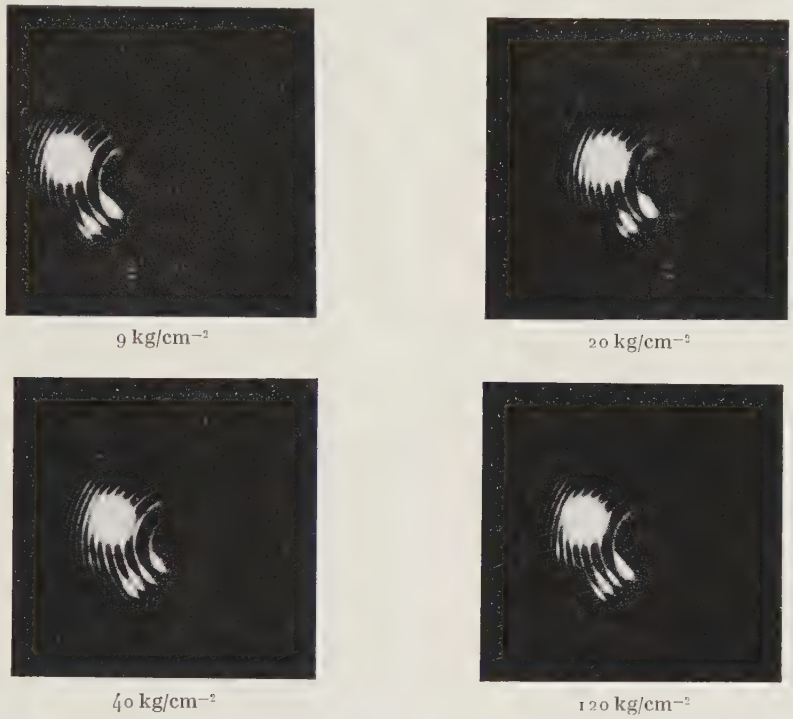


Fig. 49.

On peut, par exemple, supposer que le faisceau laser comporte un filament très brillant, mais de très petite surface. Dans ce filament, le gain est très grand et l'émission Raman spontanée très petite, comparée à celle que produit l'ensemble du faisceau laser d'intensité moyenne faible. L'émission Raman induite par un tel faisceau peut être représentée par la somme de deux exponentielles

$$I_S = k\left[S\tilde{I}_L\left(\frac{e^{Gl\frac{\tilde{I}_L}{S}}-1}{Gl\frac{\tilde{I}_L}{S}}\right)+sI_L^*\left(\frac{e^{Gl\frac{I_L^*}{s}}-1}{Gl\frac{I_L^*}{s}}\right)\right],$$

où $\tilde{I}_L$ est l'intensité moyenne et I_L^* l'intensité dans le filament.

Le rapport des pentes au seuil nous donne $\left(\frac{\tilde{I}_L}{S}\frac{s}{I_L^*}\right)^{-1}$ qui dans nos expériences, vaut typiquement 10.

Il est possible que des régions présentent des fluctuations d'intensité, de l'ordre de $\log 10^3$, trop petites pour expliquer ces résultats. On doit cependant remarquer qu'une analyse détaillée de la structure des faisceaux laser montre seulement quelques dizaines de modes spatiaux. Il est alors impossible d'appliquer un raisonnement statistique; dans ce cas, par contre, il n'est pas impossible que, pour des raisons propres au fonctionnement de la cavité, ces modes soient corrélés dans l'espace, pendant une partie de l'impulsion laser et permettent la construction d'une zone de très forte intensité. L'examen photographique de la structure générale du faisceau ne montre pas de surintensités très notables, mais seulement une inhomogénéité générale. Si elles existent, ces surintensités durent donc moins longtemps que l'impulsion laser elle-même. Enfin, elles expliquent mal la forme de la raie Raman stimulée.

5.3.3. Dépendance du seuil envers la pression et la longueur d'interaction. — Ce seuil peut être défini avec précision et sa dépendance envers la longueur de la cuve ou la pression peut apporter des précisions sur les mécanismes responsables de son apparition. La figure 51 donne nos résultats pour différentes longueurs de cuve.

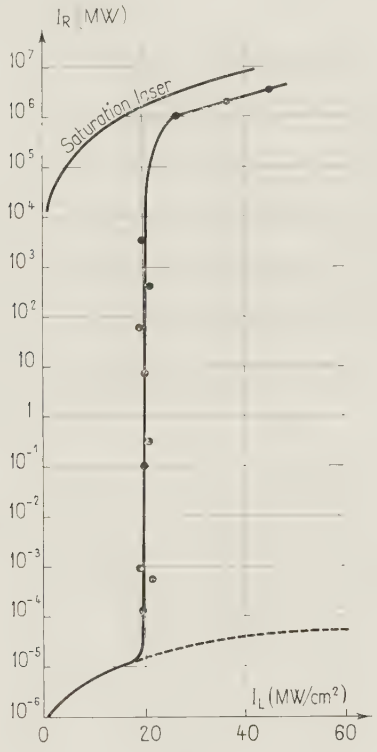


Fig. 50.

On constate qu'à haute pression, le seuil est sensiblement indépendant de la longueur de cuve pour $l \geq 20$ cm. Si des surintensités dans le faisceau sont responsables de cette forte émission, on atteint donc la saturation de la lumière laser, c'est-à-dire un gain de 10^{30} en 20 cm, soit

$$G = 1{,}5\ \text{cm}^{-1}.$$

L'intensité laser locale est de l'ordre de 1 000 MW/cm², ce qui est assez difficile à imaginer et correspond encore à des surintensités de l'ordre de 10, par rapport à la valeur moyenne du faisceau.

D'autre part, un tel faisceau laser devrait donner des résultats analogues dans les liquides ne présentant pas d'autofocalisation due à l'orientation induite et où les gains Raman sont comparables. Dans le tétrachlorure de carbone, par exemple, pour des longueurs de liquide assez faibles, les résultats de Denariez ne donnent pas du tout les mêmes valeurs de gain Raman, ni les mêmes valeurs de seuil que dans l'hydrogène.

Là encore, on peut remarquer qu'une interprétation en terme de très fortes surintensités permettrait d'expliquer ces seuils. Pour éclaircir ce point,

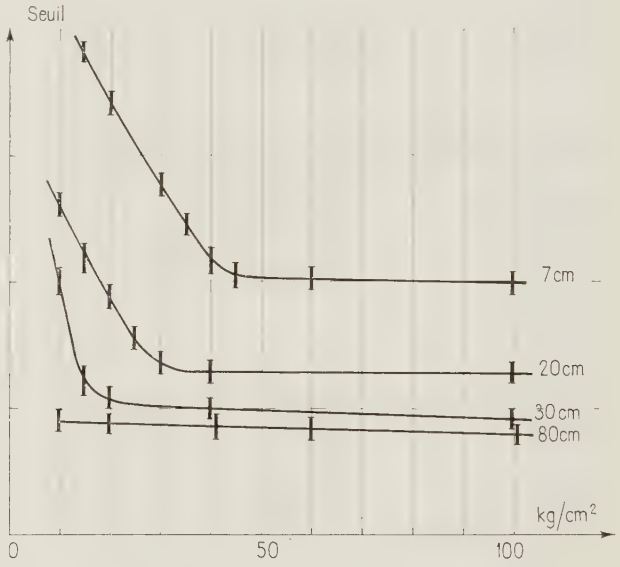


Fig. 51.

on peut utiliser le faisceau laser dans une géométrie où ces inhomogénéités n'ont plus d'effet, par exemple en focalisant la lumière laser au moyen d'une lentille; les inhomogénéités du type précédent correspondent, en effet, à une répartition à l'infini d'autant plus homogène qu'elles sont plus marquées.

5.3.4. Expériences en focalisant le faisceau laser. — L'amplification de la lumière spontanée au foyer d'une lentille peut être calculée à partir de la divergence du faisceau laser en supposant que tous les modes spatiaux contiennent en moyenne la même énergie. On connaît le gain en faisceau parallèle pour une longueur l :

$$G = \int_0^l G I_L \, \mathrm{d}l = \int_0^l \frac{\pi G I_0}{4(D + \theta l)^2} = \frac{4 G I_0 l}{\pi D^2 \left(1 + \dfrac{\theta l}{D}\right)},$$

lorsque l croît, on a la limite

$$G_{\parallel \max} = \frac{4 G I_0}{\pi D^2} \frac{D}{\theta}.$$

Lorsqu'on focalise, il faut distinguer deux zones différentes avant et après le foyer. Le gain s'écrit, dans ce cas,

$$G = \int_0^{f_0} \frac{4GI_0}{\pi} \frac{\mathrm{d}l}{\left[D\left(\frac{f_0 - l}{f_0}\right) + \theta l\right]^2} + \int_{f_0}^{l} \frac{4GI_0}{\pi} \frac{\mathrm{d}l}{\left[\theta l + D\left(-\frac{f_0 + l}{f_0}\right)\right]^2}$$

qui donne pour $l \to \infty$:

$$G_{\text{foc}} = \frac{4GI_0}{\pi D^2} \frac{D}{\theta}\left(\frac{2 + \theta\frac{f_0}{D}}{1 + \theta\frac{f_0}{D}}\right).$$

Dans toutes nos expériences $\frac{D}{f_0}$ est beaucoup plus grand que la divergence du laser et l'on a simplement :

$$G_{\text{foc}} = 2\, G_{\text{II max}}.$$

Ce calcul suppose que la lumière est uniformément répartie dans l'ouverture du faisceau.

Si, au contraire, on a un petit nombre de modes spatiaux très intenses, on doit faire le calcul pour un faisceau limité par la diffraction, puis appliquer sur l'intensité un facteur dépendant du nombre de modes spatiaux. Dans leurs expériences, Terhune et ses collaborateurs ont pris un nombre de l'ordre de 4 ou 5 qu'ils appellent « derating factor » et qui est choisi de manière à faire correspondre leurs résultats expérimentaux avec les valeurs théoriques en certains points. Cette valeur a été beaucoup discutée, car dans un faisceau homogène, ce facteur serait égal au nombre de modes contenus dans le faisceau et vaudrait typiquement 500.

Il y a là une grande incertitude que Mayer a tenté de lever en mesurant l'intensité de l'harmonique 2 créé dans une lame de quartz mince en faisceau parallèle et au foyer d'une lentille.

La comparaison de ces deux résultats laisse supposer que le faisceau est homogène et que le facteur à appliquer est plutôt 500 que 5.

Les résultats obtenus en utilisant une lentille de 10 cm de focale sont donnés sur la figure 52.

Pour des pressions assez basses $P_{H_2} < 10$ kg/cm², il y a une bonne correspondance entre théorie et expérience, Le gain est environ trois fois trop grand, mais là encore, notre incertitude sur la répartition de la lumière est suffisante pour l'expliquer. Elle permet en particulier de montrer que le « derating factor » de Terhune et coll. est un nombre trop petit. A haute pression, $P > 10$ kg/cm² au contraire, on retrouve un seuil au-dessus duquel l'intensité Raman stimulée émise est extrêmement grande et correspond à la saturation du faisceau laser. Très récemment, des expériences analogues ont été faites dans la même géométrie par Minck et coll. [102].

L'apparition d'un seuil, dans les deux géométries, dès qu'on dépasse une certaine pression, peut laisser supposer qu'un autre mécanisme, du type auto-focalisation, est responsable de cet effet. Il est donc

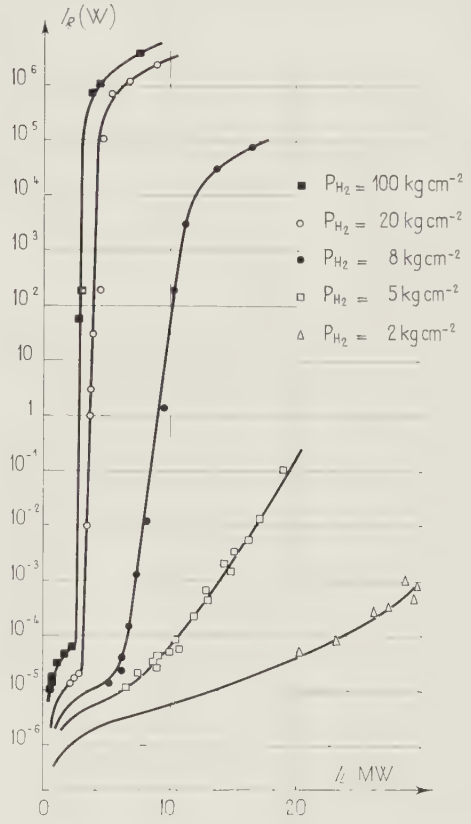


Fig. 52.

important de savoir si ce seuil dépend des paramètres Raman spontané.

5.3.5. Dépendance du seuil envers la largeur de raie spontanée. — Le gain à la fréquence Raman est fonction du rapport $\frac{N}{\Delta\nu_S}$, où N est le nombre de molécules actives par unité de volume. On a vu que $\Delta\nu_S$ dépend des collisions. Il est possible, en ajoutant un gaz inerte et en faisant varier sa pression à pression d'hydrogène constante, de faire varier $\Delta\nu_S$ à N constant. Nous avons choisi l'hélium comme gaz inerte, car son effet sur $\Delta\nu_S$ a été bien étudié par May et coll. [98].

Pour une pression donnée d'hydrogène $P_{H_2} = 20$ kg et dans la géométrie précédente, nous avons alors ajouté des pressions partielles d'hélium. La figure 53 donne les résultats obtenus avec deux pressions différentes d'hélium.

Le seuil varie comme prévu en $\frac{1}{\Delta\nu_S}$. Une expérience en faisceau parallèle nous a également donné le même résultat et nous a permis de calculer un coefficient d'élargissement pour l'hélium de 10^{-3} cm $^{-1}$/kg identique à celui qu'ont déterminé

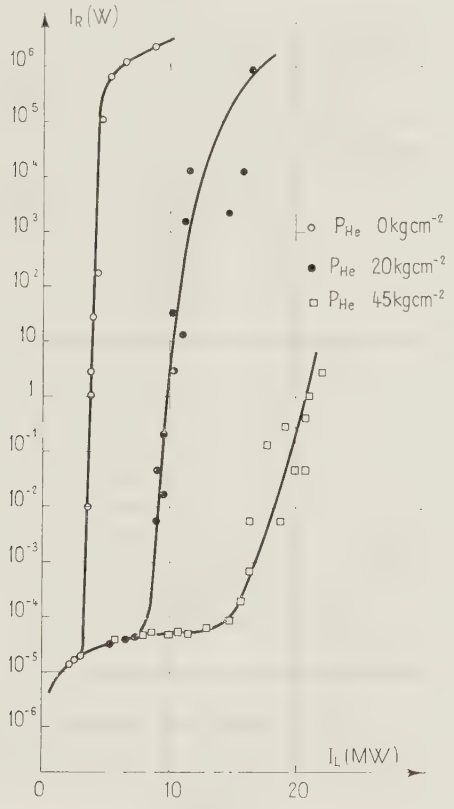


Fig. 53.

May et coll. [98]. Ces résultats prouvent que le seuil observé dépend des paramètres de l'émission Raman, car un seuil dépendant de l'indice décroîtrait avec la pression.

5.3.6. Mesures sur les angles anti-Stokes. — Comme l'a montré Garmire, l'analyse des anneaux anti-Stokes permet de mettre en évidence, d'une part des gains anormalement élevées, d'autre part la présence de zones d'émission intenses, telles que les filaments dus à l'autofocalisation.

Des mesures relativement rapides faites à Harvard en collaboration avec Lallemand et Pine ont montré :

1° que le diamètre des anneaux varie avec la pression et que leur diamètre est sensiblement en accord avec celui que prévoit la théorie;

2° qu'en faisceau parallèle, leur ouverture angulaire permet de mettre en évidence des gains de l'ordre du cm^{-1}, inattendus dans cette géométrie, mais déjà observés au paragraphe 5.3.3. Ces mesures sont cependant assez imprécises.

5.4. **Discussion.**

Les expériences précédentes permettent de fixer les points suivants :

a. En excitation multimode en fréquence le comportement de l'hydrogène est normal pour ce qui est des intensités Raman stimulées, mais le spectre de la lumière émise vers l'arrière laisse supposer une cohérence pendant un temps beaucoup plus long que l'inverse de la largeur de raie spontanée. Des expériences différentes ont permis à Minck et coll. [102] de fixer un temps de cohérence de l'ordre de 2 ns qui dans leur montage correspondait au battement de deux modes consécutifs de la cavité laser.

b. En excitation monomode, en fréquence on observe à haute pression un seuil similaire à celui de la plupart des liquides. Les expériences faites en faisceau parallèle et en faisceau convergent, montre que le faisceau laser devrait avoir pour expliquer ces seuils, une structure bien particulière qu'on peut décrire ainsi :

Un mode spatial 100 fois plus intense que tous les autres. Les autres modes spatiaux ayant tous des intensités du même ordre.

Les modes spatiaux sont corrélés de façon à donner des surintensités de courte durée, mais cent fois plus grandes que l'intensité moyenne dans le faisceau.

Les surintensités expliquent mal la faible largeur de raie de l'émission Raman stimulée qui se produit ici, sans cavité résonnante, comme le prouvent les mesures en excitation multimode.

c. Le seuil observé est lié aux paramètres de l'émission spontanée.

d. Les mesures d'intensités et les mesures d'ouverture des anneaux anti-Stokes montrent des gains Raman dix fois trop grands dans certaines régions, sans focalisation apparente de la lumière laser.

6. DISCUSSIONS DES RÉSULTATS ET CONCLUSIONS.

La recherche d'un corps où l'effet Raman stimulé normal devait se manifester sans difficulté, nous a conduit à observer dans l'hydrogène des anomalies

comparables à celles que donnent les liquides. On en vient donc à se poser, de manière générale, la question de savoir si dans les liquides, l'autofocalisation explique tous les faits observés, ou ne fait qu'abaisser le seuil d'apparition d'un effet qui se serait, de toute façon, manifesté à plus haut niveau de puissance.

Un cas intéressant étudié par M. M. Denariez est celui des liquides à faible constante de Kerr optique où un seuil d'émission Raman stimulé existe, alors que les méthodes expérimentales connues n'ont pas permis de mettre en évidence une autofocalisation de la lumière laser.

Actuellement, l'ensemble de nos résultats acquis sur l'émission Raman stimulée peut être divisé en deux parties. Dans une première partie on peut grouper les résultats simplement interprétables par la théorie de l'émission Raman stimulée. On a, par exemple, montré au chapitre 3 qu'il y avait un bon accord entre les valeurs des gains mesurés en effet Raman stimulé et les valeurs que prévoit la théorie la plus simple, supposant un faisceau excitateur homogène. On a également montré qu'une partie des anomalies constatées était due à des phénomènes annexes, tels que l'autofocalisation des faisceaux laser qui se superposaient au phénomène et en compliquaient l'étude. La preuve la plus nette de ces effets est la corrélation entre seuil d'émission stimulée et constante de Kerr optique des liquides dont les molécules sont le plus facilement orientable. On a également montré l'importance de la structure du faisceau laser sur les résultats obtenus. Les résultats sur l'hydrogène, en particulier, sont insuffisants pour éclaircir complètement l'influence de cette structure et il serait intéressant de reprendre ces études avec un laser monomode.

Enfin, les intensités lumineuses incidentes sont assez grandes pour que l'effet Brillouin stimulé se manifeste et donne naissance à des ondes d'intensités comparables à celles de l'onde laser, ondes qui peuvent perturber considérablement l'émission Raman stimulée. Une étude de la compétition entre ces deux phénomènes et de leur couplage réciproque, reste à faire et a été entrepris dans les liquides par M. M. Denariez.

Dans une deuxième partie, on peut grouper les résultats qu'aucune des hypothèses avancées jusqu'à maintenant ne permet d'expliquer complètement.

L'étude sur l'hydrogène, le corps le plus simple, a montré que la forte émission Raman stimulée, explicable en terme d'autofocalisation dans les corps à forte constante de Kerr optique s'y produit encore dans certaines conditions, sans qu'ici le phénomène d'autofocalisation en paraisse responsable.

La faible largeur spectrale des raies anti-Stokes et de certaines raies Stokes, même en l'absence de cavité optique, est un autre point qui mérite l'attention.

Les explications avancées jusqu'à ce jour n'ont pas résolu tous les problèmes et Minck et coll. ont même suggéré [102] que notre compréhension actuelle de l'émission spontanée pourrait être remise en question. Il existe enfin de nombreux liquides et des solides tels que le diamant et la calcite dans lesquels le même phénomène est observé.

Si l'on ne remet en cause ni les paramètres de l'émission Raman spontanée, ni la correspondance entre émission spontanée et émission stimulée, quelles sont actuellement les explications possibles ?

1° Dans l'hydrogène, l'autofocalisation est peu probable et n'a pas été mise en évidence. Dans les liquides à faible constante de Kerr, les résultats actuels ne semblent pas non plus montrer une autofocalisation du type de celle qu'on observe dans les liquides à forte constante de Kerr optique.

2° Un mécanisme permet un stockage de la lumière Raman accroissant le terme stimulé. On peut penser à une réflexion sur une onde acoustique produite par effet Brillouin stimulé. Si dans les liquides l'interaction de ces deux processus est importante et mérite une étude détaillée, dans les gaz, l'effet Brillouin stimulé a un seuil plus élevé que l'effet Raman stimulé, surtout en faisceau parallèle.

3° Townes et ses collaborateurs ont récemment suggéré un mécanisme de « trapping » longitudinal du faisceau laser. On peut, en effet, remarquer que la polarisabilité des molécules est plus grande dans un état vibrationnellement excité, que dans l'état fondamental.

Si une onde stationnaire Stokes prend naissance, c'est aux ventres de cette onde que les molécules vont être excitées en plus grand nombre. On a là, si les molécules se désexcitent lentement et se déplacent peu, un moyen d'accroître localement l'indice de réfraction du milieu. Il faut cependant remarquer que si ce phénomène peut avoir quelque importance lorsque l'onde Raman est déjà intense, il ne permet pas à lui seul d'expliquer la croissance de l'onde Stokes à partir de sa valeur spontanée à un moment où le nombre de molécules excitées par unité de temps est faible, à cause des faibles intensités Raman présentes.

4° La structure spatiale du faisceau laser peut être importante. Il faudrait reprendre les expériences

sur l'hydrogène avec un laser monomode en fréquence et spatialement.

Bien que les structures de faisceau décrites dans les paragraphes 5.2 et 5.3 pour expliquer nos résultats soient difficiles à admettre d'un point de vue statistique, elles sont en accord avec les récentes expériences de Bisson et Mayer [106] qui montrent de très fortes fluctuations d'intensités dans le faisceau des lasers déclenchés passivement.

On dira, en conclusion, que le présent travail a permis de montrer l'existence d'un gain Raman stimulé et de le comparer précisément aux paramètres spontanés et a conduit à expliquer par l'autofocalisation des faisceaux laser, certaines anomalies observées. Il reste encore dans les gaz, comme dans les liquides et les solides, de nombreuses anomalies qu'on peut en partie expliquer par de très fortes inhomogénéïtés du faisceau laser, inhomogénéïtés non prévues au début mais que nous laisse sentir la bonne volonté avec laquelle fonctionnent les lasers à modes couplés utilisant un déclencheur passif.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] E. J. Woodbury et W. K. Ng, *Proc. Inst. Radio Engrs.*, vol. 50, 1962, p. 2367.

[2] G. Eckhardt, R. W. Hellwarth, F. J. Mc Clung, S. E. Schwarz et D. Weiner, *Phys. Rev. Letters*, vol. 9, 1962, p. 455.

[3] M. Geller, D. P. Bortfeld et W. R. Sooy, *Appl. Phys. Letters*, vol. 3, 1963.

[4] R. W. Hellwarth, *Phys. Rev.*, vol. 130, 1963, p. 1850.

[5] A. Javan, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, vol. 3, 1958, p. 213; *J. Phys. Rad.*, t. 19, 1958, p. 806; *voir* aussi J. Weker, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 31, 1959, p. 681.

[6] G. Eckhardt, D. P. Bortfeld et M. Geller, *Appl. Phys. Letters*, vol. 3, 1963, p. 137.

[7] R. W. Terhune, *Bull. Amer. Phys., Soc.*, vol. 8, 1963, p. 359; *voir* aussi A. L. Schawlow, *Sc. Amer.*, vol. 209, 1963, p. 34.

[8] B. P. Stoïcheff, *Phys. Letters*, vol. 7, 1963, p. 186; International School of Physics « Enrico Fermi », Varenna, août 1963.

[9] G. Bret, *C. R. Acad. Sc.*, t. 259, 1964, p. 2991; *Zeits. Angew. Math. Phys.*, t. 16, 1965, p. 33.

[10] G. Bret, F. Gires et G. Mayer, *C. R. Acad. Sc.*, t. 259, 1964, p. 3215.

[11] E. Garmire, *Phys. Letters*, vol. 17, 1965, p. 251; *Physics of Quantum Electronics Conference*, Puerto Rico, June 1965, édité par P. L. Kelley et coll., Mc Graw Hill, 1965.

[12] G. Bret, Réunion annuelle de la Société de Physique, Paris, janvier 1964.

[13] R. W. Hellwarth, *Appl. Opt.*, vol. 2, 1963, p. 847.

[14] N. Bloembergen et P. Lallemand, *Appl. Phys. Letters*, vol. 6, 1965, p. 210.

[15] G. Bret et G. Mayer, *Physics of Quantum Electronics*, édité par P. L. Kelley, B. Lax et P. E. Tannenwald, Mc Graw Hill, New-York, 1965.

[16] C. V. Raman, *Ind. J. Phys.*, vol. 2, 1928, p. 387; C. V. Raman et U. S. Krishnan, *Nature*, vol. 121, 1928, p. 501; *voir* aussi pour la découverte de cet effet dans les solides : G. Landsberg et L. Mandelstam, *Naturwiss.* t. 16, 1948, p. 57772.

[17] N. Bloembergen et Y. R. Shen, *Phys. Rev.*, vol. 133, 1964, p. A 37.

[18] N. Bloembergen, *Non linear Optics*, Benjamin, 1965.

[19] E. Garmire, Pandarese et C. H. Townes, *Phys. Rev. Letters*, vol. 11, 1963, p. 160; E. Garmire et C. H. Townes, in *Quantum Electronics and Coherent Light*, Proc. of the International School of Physics « Enrico Fermi », 1963; Academic Press, 1964.

[20] H. A. Kramers et W. Heisenberg, *Z. Phys.*, t. 31, 1925, p. 681.

[21] E. Fermi, *Elementary Particles*, Yale University Press, 1951; P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, Clarendon Press, Oxford; W. Heitler, *The Quantum Theory of Radiation*, Clarendon Press, Oxford.

[22] *Voir*, par exemple, Schiff, *Quantum Mechanics*, Mc Graw Hill, 1955.

[23] R. W. Minck, R. W. Terhune et W. G. Rado, *Appl. Phys. Letters*, vol. 3, 1963, p. 181.

[24] A. D. Buckingham, *J. Chim. Phys.*, vol. 43, 1965, p. 25.

[25] F. J. Mc Clung et D. W. Weiner, *J. Opt. Soc. Amer.*, vol. 54, 1964, p. 641.

[26] A. Kastler, 3e *Conférence d'Électronique quantique*, Paris, 1963, édité par Dunod.

[27] J. A. Giordmaine et W. Kaiser, *Phys. Rev.*, vol. 144, 1966, p. 676.

[28] M. A. Hauss, P. L. Kelley et H. J. Zeiger, *Phys. Rev.* vol. 138, n° 4 A, 1965, p. 960.

[29] G. Placzek, *Marx Handbuck der Radiologie*, vol. 6, part II, p. 205-374; Traduction anglaise de U. S. Atomic Energy Commission Division of Technical Information I. C. R. L. Trans., 526 (L); *voir* aussi J. Brandmüller et H. Moser, *Einführung in die Ramanspektroskopie*, Dietrich Steinkopff Werlag, Darmstadt, 1962.

[30] E. Garmire, *Ph. D. Thesis*, M. I. T., 1965.

[31] L. D. Landau et E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous media*, Pergamon Press, New York, 1960, p. 381; P. D. Maker et R. W. Terhune, *Phys. Rev.*, vol. 137, n° 3 A, 1965, p. 801.

[32] *Voir*, par exemple, P. Lallemand, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1966.

[33] P. Lallemand et N. Bloembergen, *Appl. Phys. Letters*, vol. 6, 1965, p. 210 et 212.

[34] N. Bloembergen et P. Lallemand, *Physics of Quantum Electronics*, Mc Graw Hill, New York, 1966.

[35] P. Lallemand et N. Bloembergen, *Phys. Rev. Letters*, vol. 15, 1965, p. 1010.

[36] N. Bloembergen et P. Lallemand, *Phys. Rev. Letters*, vol. 16, 1966, p. 81.

[37] P. Lallemand, *Appl. Phys. Letters*, vol. 8, 1966, p. 276.

[38] W. R. Sooy, *Appl. Phys. Letters*, vol. 7, 1965, p. 36.

[39] E. E. Hagenlocker, R. W. Minck et W. G. Rado, *Phys. Rev.* (sous presse).

[40] W. J. Jones et B. P. Stoïcheff, *Phys. Rev. Letters*, vol. 13, 1964, p. 657.

[41] A. K. Mc Quillan et B. P. Stoïcheff, *Physics of Quantum Electronics*, Mc Graw Hill, New York, 1966.

[42] E. Garmire, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, vol. 9, 1964, p. 490.

[43] E. Garmire, *Physics of Quantum Electronics*, Mc Graw Hill, New York, 1966.

[44] A. Pine, *Phys. Rev.* (sous presse); *voir* également: A. Pine, *Appl. Phys. Letters* (à paraître).

[45] J. Dennis et P. Tannenwald, *Appl. Phys. Letters*, vol. 5, 1964, p. 58.

[46] M. Takuma et D. Jennings, *Appl. Phys. Letters*, vol. 5, 1964, p. 239.

[47] G. Bret et F. Gires, *C. R. Acad. Sc.*, t. 258, 1964, p. 3469.

[48] G. Bret et F. Gires, *C. R. Acad. Sc.*, t. 258, 1964, p. 4702.

[49] G. Bret et F. Gires, *Appl. Phys. Letters*, vol. 4, n° 10, 1964, p. 175.

[50] J. Ducuing et N. Bloembergen, *Phys. Rev.*, vol. 133, n° 6 A, 1964, p. 1493.

[51] N. Bloembergen et Y. Shen, *Phys. Rev. Letters*, vol. 15, n° 24, 1964, p. 720.

[52] A. L. Schawlow et C. H. Townes, *Phys. Rev.*, vol. 112, 1938, p. 6.

[53] M. Hercher, *Appl. Optics*, vol. 1, n° 5, 1962, p. 655.

[54] W. R. Sooy, *Appl. Phys. Letters*, vol. 7, n° 2, 1965, p. 36.

[55] J. Sevin, *Thèse*, C. N. A. M., 1964.

[56] F. Mc Clung et D. Wiener, *J. Opt. Soc. Amer.*, 1964, p. 641.

[57] Damen Leite et Porto, *Phys. Rev. Letters*, vol. 14, 1965, p. 9.

[58] A. I. Sokolovskaya et P. D. Simova, *Optics and Spectroscopy*, 1963, p. 622.

[59] J. Ducuing, Communication privée.

[60] G. Bret, *C. R. Acad. Sc.*, t. 260, 1965, p. 6323; *voir* aussi G. Bret et G. Mayer, Réf. [15] de cette Thèse.

[61] G. Bret et G. Mayer, *C. R. Acad. Sc.*, t. 258, 1964, p. 3265.

[62] S. Dumartin, B. Oksengorn et B. Vodar, *C. R. Acad. Sc.*, t. 261, 1965, p. 3767.

[63] R. Y. Chiao, E. Garmire et C. H. Townes, *Phys. Rev. Letters*, vol. 13, 1964, p. 479; *voir* aussi : G. A. Askar'yan, Traduction anglaise de *J. E. T. P.*, vol. 15, 1962, p. 1088; V. I. Talanov, Traduction anglaise de *Radiophysics*, vol. 7, 1964, p. 264.

[64] N. Bloembergen, *Non Linear Optics*, Benjamin, 1965.

[65] P. L. Kelley, *Phys. Rev. Letters*, vol. 15, n° 26, 1965, p. 1005.

[66] N. Bloembergen, Communication privée.

[67] Différents phénomènes, en particulier Brillouin et Raman stimulés entrent en compétition pour consommer de l'énergie laser et seul le plus efficace l'emporte, *voir* par exemple : Y. R. Shen et Y. J. Shaham, *Phys. Rev. Letters*, vol. 15, 1965, p. 1008; A. Pine, *Appl. Phys. Letters* (à paraître); E. E. Hagenlocker, R. W. Minck et M. G. Rado, *Phys. Rev.* (à paraître).

[68] A. R. Rustamov, Traduction anglaise de *J. E. T. P. Letters*, vol. 2, 1965, p. 55.

[69] P. Lallemand, *Thèse*, Paris, 1966.

[70] R. W. Hellwarth, *Phys. Rev. Letters*, vol. 17, 1966.

[71] G. Mayer et Gires, *C. R. Acad. Sc.*, t. 258, 1964, p. 2039.

[72] M. Paillette, *C. R. Acad. Sc.*, t. 262, 1966, p. 264.

[73] G. Hauchecorne et G. Mayer, *C. R. Acad. Sc.*, t. 261, 1965, p. 4014.

[74] P. Lallemand et N. Bloembergen, *Phys. Rev. Letters*, vol. 15, 1965, p. 1010.

[75] Y. R. Shen et Y. J. Shaham, *Phys. Rev. Letters*, vol. 15, 1965, p. 1008.

[76] E. Garmire, *Thèse*, Massachussets Institute of Technology, 1965.

[77] G. Bret, F. Gires et G. Mayer, *IV^e Quantum Electronics Conference*, Phœnix, 1966.

[78] M. Denariez, Communication privée.
[79] B. P. Stoïcheff, *Phys. Letters*, vol. 7, 1963, p. 186.
[80] N. Bloembergen, *Non Linear Optics*, Benjamin, 1965.
[81] G. Bisson, *C. R. Acad. Sc.*, t. 262, 1966, p. 194.
[82] A. S. Pine, Communication privée.
[83] P. Lallemand, Communication privée.
[84] R. W. Terhune, Communication privée.
[85] A. D. May, G. Varghese, J. C. Stryland et H. L. Welsh, *Can. J. Phys.*, vol. 42, 1964, p. 1058.
[86] B. P. Stoïcheff, *Can. J. Phys.*, vol. 35, 1957, p. 730.
[87] Le calcul le plus élaboré est dû à E. Ishiguro, T. Aroi, M. Mizushima et M. Kotani, *Proc. Phys. Soc.*, vol. A 65, 1952, p. 178; on trouvera dans cet article l'ensemble des références plus anciennes se rapportant à ce sujet : Travaux de Mrowka, Steenshold, Wang, Hirschfelder, Rosen, Easthope, Mulliken et Rieke, Coulson, Bell et Long.
[88] E. J. Stansbury, M. C. Crawford et H. L. Welsh, *Can. J. Phys.*, vol. 31, 1963, p. 954.
[89] Le Professeur May poursuit actuellement des expériences de ce type à l'Université de Toronto.
[90] R. W. Terhune et C. W. Peters, *J. Mol. Spectr.*, vol. 3, 1959, p. 138.
[91] G. Bret et M. Denariez, *Phys. Letters*, 1966.
[92] R. W. Minck, R. W. Terhune et W. G. Rado ont publié des valeurs plus précises dans le cas du deutérium (*voir : Appl. Phys. Letters*, vol. 3, 1963, p. 181) et ont réussi récemment à observer l'émission Raman stimulée d'une raie de rotation de D_2; *voir :* R. W. Minck, E. E. Hagenlocker et W. G. Rado, *Phys. Rev. Letters*, vol. 17, 1966, p. 229.
[93] P. Lallemand, L. Simova et G. Bret, *Phys. Letters*, vol. 17, 1966, p. 1239.
[94] On trouvera une analyse théorique de l'élargissement des raies Raman dans les gaz : dans J. Fiutak et J. Van Kranendonk, *Can. J. Phys.*, vol. 40, 1962, p. 1085; vol. 41, 1963, p. 21. Une application de ces calculs dans H_2 et N_2 est donnée par J. Van Kranendonk, *Can. J. Phys.*, vol. 41, 1963, p. 433.
[95] L'effet des collisions élastiques sur la largeur de la raie d'émission d'un atome a d'abord été étudié par R. H. Dicke, *Phys. Rev.*, vol. 89, 1953, p. 472. Le calcul a ensuite été précisé par J. P. Wittke et R. H. Dicke, *Phys. Rev.*, vol. 103, 1956, p. 628 et par L. Galatry, *Phys. Rev.*, vol. 122, 1961, p. 1218.
[96] Lord Rayleigh,
[97] J. Ducuing, *Congrès de Chimie Physique* (*J. Chim. Phys.*, à paraître).
[98] A. D. May, V. Degen, J. C. Stryland et H. L. Welsh, *Can. J. Phys.*, vol. 39, 1961, p. 1769.
[99] R. W. Minck, R. W. Terhune et C. C. Wang, *Appl. Optics*, vol. 5, 1966, p. 1595.
[100] G. Mayer, Communication privée.
[101] P. Lallemand, Communication privée.
[102] E. E. Hagenlocker, R. W. Minck et W. G. Rado, *Phys. Rev.* (à paraître).
[103] V. T. Platonenko et R. V. Khokhlov, *J. E. T. P.*, vol. 46, 1964, p. 555.
[104] H. J. Zeiger et P. E. Tannenwald, *IIIrd Q. E. Meeting*, Paris, 1963.
[105] F. Gires, Communication privée.
[106] G. Bisson et G. Mayer (à paraître).

ABRIDGMENT.

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE RAMAN EFFECT

By G. Bret. p. 236

Following the experimental discovery of the stimulated Raman effect by Woodbury and Ny in 1962, more precise experiments, conducted by the author and by others, exhibit results which do not agree with the theory of stimulated emission. In particular, Raman intensities obtained outside an optical cavity are much too great to be due to the gain at the Stokes frequency which theory allows to be deduced from the effective scattering sections and from known spontaneous line widths. Since any explanation first requires an exact description of the observed phenomena, the present article aims at stating the present position as regards the author's experimental investigations of the stimulated Raman effect.

Chapter I sets out briefly the origin of the term of gain at the Stokes frequency. When this gain is low, the other Stokes and anti-Stokes frequencies do not disturb the evolution of the intensity on the first Stokes line.

However, in a complete theory, the presence of these waves makes it necessary to take their relative phases into account. One then passes from a quantum theory to a classical theory, which is valid since the high intensities of these various components allow a phase to be defined for each. This can be done on the basis of Placzek's theory in giving the molecules a classical model in the form of a damped oscillator, whose polarisation depends on the elongation. By this model it is possible to appreciate the interaction of the various Raman waves. The author does not fully develop this formalism, for the present study is limited to the study of Raman emission on the first Stokes line; it is simply shown that, when far from saturation, the simplest theory has to account correctly for the Raman-Stokes stimulated light emission.

A few experiments are then described which should permit this theory to be verified.

Chapter II discusses the experimental conditions. For some experiments on gases it is necessary to use a very fine laser line It is necessary also, in a non linear optical experiment, to know, at least once, the importance of fluctuations in the laser source on the results. On this account the author was led to constructing a single mode triggered laser; its construction is described and its action analysed.

The subject of chapter III is the experimental investigation of the stimulated Raman effect in certain liquids. A serie. of experiments are described; from the initial results there arises a new description of Raman emission in liquids.

It is then shown, in chapter IV, that these results are partly interpreted by the self-focusing phenomenon of the incident ligsht

The establishement of self-focusing zones explains certain characteristics of the emitted light, but renders many experimental observations impossible; for local intensities become very great in the " filaments " so produced, and other phenomena may arise.

The investigations were made with hydrogen, on the one hand because the self-focusing phenomenon of the type described earlier does not arise, and on the other hand because important parameters, such as line width and number of active molecules, are well known and can be changed at will by varying the temperature or pressure.

Chapter V presents a study of the stimulated Raman emission in this gas. It is shown that, at low pressure, the observed facts fit fairly well in the existing theory, whereas at high pressure there appear certain characteristics of the stimulated Raman emission of most liquids.

The general results are discussed in chapter VI. The essential point appears to be that self-focusing of laser beams permits, in liquids, attaining more easily the threshold of a phenomenon whose exact mechanism remains to be ascertained, but fails to explain the experimental results as a whole.

ZUSAMMENFASSUNG.

BEITRAG ZUR UNTERSUCHUNG DES RAMAN-EFFEKTES

Von G. Bret. s. 256

Im Anschluss an die Entdeckung des fremderregten Raman-Effektes durch die Versuche von Woodbury und Ny im Jahre 1962 ergaben genauere Versuche, die von uns und von anderen Forschern unternommen wurden, Resultate, die nicht mit der Theorie des stimulierten Raman-Effektes in Uebereinstimmung gebracht werden können. Insbesondere sind die Raman-Lichtstärken, die ausserhalb eines optischen Resonanzhohlraumes erhalten werden, viel zu gross, um dem Gewinn bei der Stokes'schen Frequenz zugeschrieben werden zu können, der mit Hilfe der Theorie aus den effektiven Diffusions

ZUSAMMENFASSUNG.

querschnitten und aus der Breite der spontanen Emissionslinien abgeleitet werden kann. Da jeder Auslegungsversuch zunächst eine genaue Beschreibung der beobachteten Vorgänge erfordert, wird in dieser Arbeit zunächst versucht, den Stand unserer Versuche über den stimulierten Raman-Effekt zu beschreiben.

Im Kapitel I wird kurz der Ursprung des Ausdruckes des Gewinnes bei der Stokes'schen Frequenz festgelegt. Wenn dieser Gewinn klein bleibt, so stören die anderen Stokes'schen und Anti-Stokes'schen Frequenzen nicht die Entwicklung der Lichtstärke der ersten Stokes'schen Linie.

Das Vorhandensein dieser Wellen führt aber zwangsmässig in einer kompletten Theorie zur Berücksichtigung ihrer relativen Phasen. Man geht also von der Anwendung der quantischen Theorie auf die der konventionellen Wellentheorie über, die gültig ist, da infolge der grossen Lichtstärken der einzelnen Linien für jede eine Phase bestimmt werden kann. Dieser Uebergang kann mit Hilfe der Placzek'schen Theorie vorgenommen werden, indem man für die Moleküle ein konventionelles Modell in Form eines gedämpften Schwingers anwendet, dessen Polarisationsfähigkeit vom Ausschlag abhängt. Mit diesem Modell kann man die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Ramanwellen erklären. Wir wollen hier die Ableitung nicht formell entwickeln, da diese Arbeit absichtlich auf die Untersuchung der Ramanemission auf der ersten Stokes'schen Linie beschränkt wird; es wird nur gezeigt, dass, wenn man weit von der Sättigungsgrenze arbeitet, die einfachste Theorie die stimulierte Raman-Stokes'sche Lichtemission richtig beschreibt.

Es werden dann einige Versuche beschrieben, mit welchen die Theorie nachgeprüft werden kann.

Das Kapitel II ist der Diskussion der Versuchsbedingungen gewidmet. Für gewisse Versuche in Gasen benötigt man eine sehr feine Laserlinie. In einem nicht linearen optischen Versuch ist es ausserdem nötig, die Bedeutung des Einflusses der Schwankungen der Laserquelle auf die Resultate — wenigstens einmal — zu kennen. Diese beiden Gründe führten zum Bau eines getriggerten, mit einem einzigen Schwingungsmodus arbeitenden Lasers, dessen Arbeitsweise und Ausführung beschrieben werden.

Das Kapitel III dient zur experimentellen Untersuchung des stimulierten Raman-Effektes in gewissen Flüssigkeiten. Es werden Versuchsreihen beschrieben, die uns, ausgehend von den ursprünglichen Resultaten zu einer neuen Beschreibung der Raman-Emission in den Flüssigkeiten geführt haben.

Es wird dann im Kapitel IV gezeigt, dass diese Resultate teilweise durch einen Selbstfokusierungsvorgang des einfallenden Lichtes erklärt werden können.

Durch das Auftreten von Selbstfokusierungsbereichen können gewisse Daten des ermittelten Lichtes erklärt werden, während die experimentelle Beobachtung unmöglich gemacht wird. Die lokalen Lichtstärken werden nämlich sehr gross in den so gebildeten « Fäden », wo neuartige Vorgänge entstehen können.

Unsere Untersuchungen wurden an Wasserstoff weitergeführt, einerseits, weil der oben beschriebene Selbstfokusierungsvorgang sich dort nicht ausbildet, und andrerseits, weil zahlreiche Einflussfaktoren, wie die Breite der Linie und die Anzahl der aktiven Moleküle genau bekannt sind und, weil man sie nach Bedarf durch Änderung der Temperatur bezw. des Druckes beeinflussen kann.

Im Kapitel V wird der stimulierte Raman-Effekt in diesem Gas untersucht. Es wird gezeigt, dass bei schwachem Druck die beobachteten Vorgänge ziemlich gut im Rahmen der bestehenden Theorie erklärt werden können, während bei höheren Drücken gewisse Daten, welche die stimulierte Raman-Emission in den meisten Flüssigkeiten kennzeichnen, wiedergefunden werden.

Diese Resultate werden alle im Kapitel VI besprochen. Der wichtigste Punkt ist folgender : durch die Selbstfokusierung der Laserstrahlen kann man in Flüssigkeiten viel leichter den Schwellwert eines neuartigen Vorganges erreichen, dessen Mechanismus noch nicht bekannt ist, der aber noch nicht die Gesamtheit der Resultate erklärt.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Influence des collisions
sur la largeur Doppler des raies spectrales

Vu et approuvé :
Paris, le 22 mars 1967.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean ROCHE

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
Quai des Grands-Augustins, 55
175287-67

Dépôt légal, Imprimeur, 1967, n° 1833

Imprimé en France

PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55

175287-67

Dépôt légal, Imprimeur, 1967, n° 1833

Imprimé en France